

Polyensynthesen

seit 1940/46

Inaugural=Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

CHARLES COCHAND

von Villars (Waadt)

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. Paul Karrer

Zürich 1949

Buchdruckerei Jak. Villiger & Cie., Wädenswil

Polyensynthesen

seit 1940/46

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

CHARLES COCHAND

von Villars (Waadt)

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. Paul Karrer

Zürich 1949

Buchdruckerei Jak. Villiger & Cie., Wädenswil



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507215_0126

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET



Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Zürich auf Veranlassung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. P. Karrer

ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für sein Interesse und die wertvollen Anregungen meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Allgemeiner Teil:

1. Einleitung	9
2. Tabelle der seit 1940 bis Ende 1946 hergestellten Polyene . .	10
3. Ueberblick über die Methoden zur Synthese von Polyenen . .	46
4. Totalsynthese des Vitamins A und verwandter Verbindungen	54
5. Partialsynthetische Untersuchungen an Polyenen	56

B. Eigene Untersuchungen auf dem Gebiete der Polyene:

I. Theoretischer Teil:

1. Synthese von Polyendiketonen	59
2. Spektrales Verhalten der hergestellten Polyendiketone . .	67
3. Tabelle der Absorptionsbanden	71
(Lage der Absorptionsbanden in entsprechenden Verbindungen der Phenyl- und der Furylreihe.)	

II. Experimenteller Teil:

Di-[<i>w</i> -phenyl-butadienyl]-diketon (I)	72
Di-[<i>w</i> -phenyl-hexatrienyl]-diketon (II)	72
Di-[<i>w</i> -phenyl-octatetraenyl]-diketon (III)	73
Kondensation der Diketone I, II und III mit o-Phenylendiamin	73
Absorptionskurven der hergestellten Diketone	74
Kondensation von Phenylhydrazin mit	
Di-[<i>w</i> -phenyl-butadienyl]-diketon (I)	75
Kondensation von Anilin mit	
Di-[<i>w</i> -phenyl-butadienyl]-diketon (I)	76
Kondensation von Ketipinsäureester mit	
Di-[<i>w</i> -phenyl-butadienyl]-diketon (I)	76
Darstellung von Ketipinsäureester	77
Reduktionsversuch von Di-[<i>w</i> -phenyl-butadienyl]-diketon (I)	
mit Eisessig und Zinkstaub in Pyridinlösung	78
Reduktionsversuch von Di-[<i>w</i> -phenyl-butadienyl]-diketon (I)	
nach Meerwein und Ponndorf	79
Reduktionsversuch von Di-[<i>w</i> -phenyl-butadienyl]-diketon (I)	
mit Essigsäureanhydrid, Eisessig und Zinkstaub	80
Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf	
Di-[<i>w</i> -phenyl-butadienyl]-diketon (I)	80

	Seite
Oxydation von Bis-[phenyl-pentadienal]-aceton mit Wasserstoffsuperoxyd	81
Oxydation von Bis-[phenyl-pentadienal]-aceton mit Monoperphthalsäure	81
Darstellung von Bis-[phenyl-pentadienal]-aceton	81
Oxydation von Di-[<i>w</i> -phenyl-butadienyl]-diketon (I) mit Phthalmonopersäure	82
Präparative Reduktion des erhaltenen Oxydationsproduktes $C_{22}H_{18}O_3$ (XV)	83
Saure Hydrolyse des Oxydationsproduktes $C_{22}H_{18}O_3$ (XV) .	83
Alkalische Hydrolyse des Oxydationsproduktes $C_{22}H_{18}O_3$ (XV)	84
Oxydation von Di-[<i>w</i> -phenyl-hexatrienyl]-diketon (II) mit Phthalmonopersäure	85
Oxydation von Benzil mit Phthalmonopersäure	85
Literaturverzeichnis	87

1. Einleitung

Polyene verdienen aus verschiedenen Gründen eine besondere Beachtung. Ihre Untersuchung hat sowohl in der organischen als auch in der physikalischen Chemie für die Aufklärung verschiedener Gesetzmässigkeiten innerhalb homologer Polyenreihen beigetragen. Als es *Karrer* und Mitarbeitern gelang, den Polyencharakter für Lycopin und Carotin sowie für das Vitamin A nachzuweisen, stieg das Interesse für synthetische Polyene, da dieselben als Modellsubstanzen für die erwähnten Naturstoffe dienen konnten.

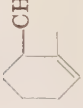
Die ersten Vertreter synthetischer Polyene stellten *Kuhn* und Mitarbeiter her; später, namentlich seit 1940, haben *Heilbron* und Mitarbeiter in einer Reihe von Arbeiten weitere Polyene erhalten, die vor allem eine Grundlage für die Synthese des Vitamins A lieferten. Nachdem es nun in neuester Zeit verschiedenen Forschern gelungen ist, die Vitamin-A-Carbonsäure, den Vitamin-A-Methyläther und schliesslich auch das Vitamin A selbst totalsynthetisch herzustellen, dürfte dieses Gebiet seinen vorläufigen Abschluss gefunden haben, und es scheint uns gerechtfertigt, die erzielten Erfolge in der vorliegenden Dissertation kurz zusammenzufassen.

Zur Sichtung des vorhandenen experimentellen Materials und um Hinweise für die Synthesen zu erhalten, wurde eine Tabelle der wichtigsten Polyene, die seit 1940 bis 1946 erhalten worden sind, zusammengestellt. In dieser finden sich einige Verbindungen, deren Polyencharakter nicht ausgeprägt ist, die jedoch als Ausgangsmaterial sowie als Vorstufe für die Synthese von gut definierten Polyenen eine Bedeutung haben.

2. Tabelle der seit 1940 bis Ende 1946 hergestellten Polyene

<i>Klassifik.</i> Kohlenwasser- stoffe aliphatische	<i>Nr.</i>	<i>Verbindung</i>	<i>Methode</i> <i>zur Synthese</i>	<i>Ausgangsstoffe</i>	<i>Literatur</i>
	1)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$ $\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{Dehydrosqualen} \end{array}$	Grignard	Pseudojonon, 1,4-Dibrombutan	100)
	2)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2,5-Dimethylhexatrien-1,3,5	Kondensat. unter Abspalt. v. 2 HCl	β -Methylallylchlorid, Natriumamid, flüss. NH_3	11), 73)
	3)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Hexatrien	Kondensat. unter Abspalt. v. 2 HCl	Allylchlorid, NaNH_2 in flüss. NH_3	72)
	4)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$ 5,9-Dimethyldecatrien-3,5,8-in-1	Wasserabspaltung	1-Aethinylgeraniol, Essigsäureanhydrid	28)
	5)	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{3-Methylbuten-3-in-1} \end{array}$	Wasserabspaltung	3-Methylbutin-1-ol-3, Essigsäureanhydrid, H_2SO_4	25), 104)
	6)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{3-Methylpenten-3-in-1} \end{array}$	Wasserabspaltung	3-Methylpentin-1-ol-3, Essigsäureanhydrid, H_2SO_4	14), 104)

<i>Klassifik.</i>	<i>Nr.</i>	<i>Verbindung</i>	<i>Methode</i>	<i>Ausgangsstoffe</i>	<i>Literatur</i>
alicyclische	7)	 1,8-Di-(2',2',6'-trimethyl- Δ^6 -cyclohexenyl)- 3,6-dimethyloctatetraen-1,3,5,7	Part. Reduktion, H ₂ O-Abspaltung	Zweiwertiger Alkohol Nr. 96	103)
	8)	 1-Butadienyl-2-vinylcyclohexen-3	Kondensation unter Abspaltung von 2 HCl	Allylchlorid, NaNH ₂ im Überschuss (vgl. Nr. 3)	72)
	9)	 4-(2',2',6'-Trimethyl- Δ^6 -cyclohexenyl)- 2-methylbutadien-1,3	H ₂ O-Abspaltung	Tertiärer Alkohol Nr. 86, KHSO ₄	75)
	10)	 10-(2',2',6'-Trimethyl- Δ^5 -cyclohexenyl)- 8-methyldecadien-7,9-in-5	HCl-Abspaltung	Chlorverbindung Nr. 24, Diäthylanilin	18)

Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
	11)	 2-Methoxy-10-(2',2',6'-trimethyl- Δ^5 -cyclohexenyl)-8-methyldecatrien-3,7,9-in-5	HCl-Abspaltung	Chlorverbindung Nr. 25, Diäthylanilin	18)
aromatische	12)	 1,8-Diphenyl-2,7-dimethyloctatetraen	Perkin	α -Methylzimtaldehyd, Bernstein-säure, Essig-säureanhydrid, PbO	8), 83)
	13)	 1,12-Diphenyl-4,9-dimethyldodecahexaen	Perkin	2-Methyl-5-phenyl-pentadienal, Bernstein-säure, Essigsäure-anhydrid, PbO	8)
	14)	 1,12-Diphenyl-4,9-diäthyl-dodecahexaen	Perkin	2-Aethyl-5-phenyl-pentadienal, Bernsteinsäure, Essigsäureanhydrid, PbO	8)
	15)	 p-Nitrophenylphenylbutadien	Perkin	Zimtaldehyd, p-Nitrophenyllessigsäure, Essigsäureanhydrid, PbO	7)
			Meerwein	Diazotiertes p-Nitranilin, Cinnamylidenacrylsäure, CuCl ₂ , Natriumacetat	90)

Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
	16)	 1,1,6,6-Tetraphenylhexatrien	Grignard, anschl. H ₂ O-Abspaltung und Dehydrierung	Benzophenon, 1,4-Dibrombutan	99), 112)
	17)	 1,6-Di-biphenylhexatrien	Grignard, anschl. H ₂ O-Abspaltung und Dehydrierung	Fluorenol, 1,4-Dibrombutan	83), 87), 99)
Halogenkohlen- wasserstoffe	18)	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C≡C-CH=CH-CH-CH ₃ Cl	Allylumlagerung	Decen-2-in-5-ol-4, HCl	37)
	19)	CH ₂ =CH-C≡C-CH=CH-CH-CH ₃ Cl	Allylumlagerung	Octadien-2,7-in-5-ol-4, HCl	37)
	20)	CH ₂ =C-C≡C-CH=CH-CH-CH ₃ CH ₃ Cl	Allylumlagerung	7-Methyloctadien-2,7-in- 5-ol-4, HCl	37)
		2-Chlor-7-methyl-octadien-3,7-in-5			

<i>Klassifik.</i>	<i>Nr.</i>	<i>Verbindung</i>	<i>Methode</i>	<i>Ausgangsstoffe</i>	<i>Literatur</i>
	21)	$\text{CH}_3\text{-CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\equiv\text{C-CH}=\underset{\text{Cl}}{\text{CH-CH-CH}_3}$ 2-Chlor-7-methyl-nonadien-3,7-in-5	Allylumlagerung	7-Methylnonadien-2,7-in-5-ol-4, HCl	37)
	22)	$\text{CH}_3\text{-CH}=\underset{\text{Cl}}{\text{CH-CH}}\text{-C}\equiv\text{C-CH}=\underset{\text{Cl}}{\text{CH-CH-CH}_3}$ 2,9-Dichlordecadien-3,7-in-5	Allylumlagerung	Decadien-2,8-in-5-diol-4,7, HCl	37)
	23)	$\text{ClCH}_2\text{-CH}=\text{CH-C}\equiv\text{C-CH}=\text{CH-CH}_2\text{Cl}$ 1,8-Dichloroctadien-2,6-in-4	Allylumlagerung	Octadien-1,7-in-4-diol-3,6, HCl	37)
alicyclische	24)	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{-CH}_2\text{-CH}=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{-CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{-C}\equiv\text{C-C}_4\text{H}_9$ 9-Chlor-10-[2',2',6'-trimethyl-Δ^6-cyclohexenyl]-8-methyldecen-7-in-5	Allylumlagerung	Alkohol Nr. 97, HCl	18)
	25)	 9-Chlor-2-methoxy-10-[2',2',6'-trimethyl-Δ^6-cyclohexenyl]-8-methyldecadien-3,7-in-5	Allylumlagerung	Alkohol Nr. 98, HCl	18)

Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
Alkohole aliphatische einwertige	26)	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ OH	Grignard	Crotonaldehyd, 1-Hexin	32)
		Decen-2-in-5-ol-4	Acetylenkondens.	Crotonaldehyd, 1-Hexin, flüss. NH_3 , Na	
	27)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-C}\equiv\text{C-CH-CH}_3$ OH OH CH ₃	Grignard	Butylaldehyd, 3-Methylpenten-2-in-4	29)
		7-Methylnonaen-7-in-5-ol-4			
	28)	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH-C}\equiv\text{C-C=CH-CH}_3$ OH OH CH ₃	Grignard	Crotonaldehyd, 3-Methylpenten-2-in-4	29)
		7-Methylnonadien-2,7-in-5-ol-4	Acetylenkondens.	Crotonaldehyd, 3-Methylpenten-2-in-4, flüss. NH_3 , Na	
	29)	$\text{CH}_3\text{-C=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=CH-CH-C}\equiv\text{C-CH-CH}_3$ CH ₃ CH ₃ OH CH ₃	Grignard	Citral, 3-Methylpenten-2-in-4	29)
		2,6,11-Trimethyltridecatrien-2,6,11-in-9-ol-8			
	30)	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH-C}\equiv\text{C-CH=CH}_2$ OH	Grignard	Crotonaldehyd, Vinylacetylen	36)
		Octadien-2,7-in-5-ol-4	Acetylenkondens.	Crotonaldehyd, Vinylacetylenatrium, flüss. NH_3	
	31)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH=CH}_2$ OH	Grignard	Methylvinylketon, Hexinylmagnesium- bromid	16)
		3-Methylnonen-1-in-4-ol-3			

Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
	32)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 4-Methyldecen-2-in-5-ol-4	Grignard	Aethylidenacetone, Hexylmagnesiumbromid	16)
	33)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 2,4-Dimethyldecen-2-in-5-ol-4	Grignard	Mesityloxyd, Hexylmagnesiumbromid	16)
	34)	$\text{CH}_3\text{-CH-CH-CH-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{OCH}_3$ OH 1-Methoxyhepten-5-in-2-ol-4	Grignard	Crotonaldehyd, Methylpropargyläther	41)
	35)	$\text{CH}_3\text{-C=CH-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{OCH}_3$ 1-Methoxy-4,6-dimethylhepten-5-in-2-ol-4	Grignard	Mesityloxyd, Propargylmethyläther	41)
	36)	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{OCH}_3$ 1-Methoxy-4-methylhepten-5-in-2-ol-4	Grignard	Aethylidenacetone, Propargylmethyläther	41)
	37)	$\text{CH}_3\text{-C=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$ $\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{OH}$ 1-Aethinylgeraniol	Acetylenkondens.	Citral, Acetylenennatrium, flüss. NH_3	28)
	38)	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH-CH-C}\equiv\text{CH}$ OH Octadien-4,6-in-1-ol-3	Acetylenkondens.	Sorbinaldehyd, Acetylenennatrium, flüss. NH_3	34)

<i>Klassifik.</i>	<i>Nr.</i>	<i>Verbindung</i>	<i>Methode</i>	<i>Ausgangsstoffe</i>	<i>Literatur</i>
	39)	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH-CH-C}\equiv\text{CH}$ OH Decatrien-4,8-in-1-ol-3	Acetylenkondens.	Octatrienal, Acetylennatrium, flüss. NH_3	34)
	40)	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH-C}\equiv\text{C-CH}_2$ OH CH_3 2-Methyloctadien-1,6-in-3-ol-5	Acetylenkondens.	Crotonaldehyd, 2-Methylvinylacetylen- natrium, flüss. NH_3	36)
	41)	$\text{CH}_2\text{-CH-C}\equiv\text{CH}$ $\text{CH}_3 \text{ OH}$ 3-Methylpenten-4-in-1-ol-3	Acetylenkondens.	Methylvinylketon, Acetylennatrium, flüss. NH_3	17), 43)
	42)	$\text{CH}_3\text{-C=CH-C-C}\equiv\text{CH}$ $\text{CH}_3 \text{ OH}$ 3,5-Dimethylhexen-4-in-1-ol-3	Acetylenkondens.	Mesityloxyd, Acetylennatrium, flüss. NH_3	17)
	43)	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH-C}\equiv\text{CH}$ OH Hexen-4-in-1-ol-3	Acetylenkondens.	Crotonaldehyd, Acetylennatrium, flüss. NH_3	48)
	44)	$\text{CH}_2\text{-CH-CH-C}\equiv\text{CH}$ OH Penten-4-in-1-ol-3	Acetylenkondens.	Acrolein, Acetylennatrium, flüss. NH_3	48)

<i>Klassifik.</i>	<i>Nr.</i>	<i>Verbindung</i>	<i>Methode</i>	<i>Ausgangsstoffe</i>	<i>Literatur</i>
	45)	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH-CH-C}\equiv\text{CH}$ CH_3 OH 5-Methylhexen-4-in-1-ol-3	Acetylenkondens.	2-Methylcrotonaldehyd, Acetylennatrium, flüss. NH_3	48)
	46)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{C-CH-C}\equiv\text{CH}$ OH C_2H_5 4-Aethylocten-4-in-1-ol-3	Acetylenkondens.	2-Aethylhexen-2-al, Acetylennatrium, flüss. NH_3	48)
	47)	$\text{CH}_3\text{-CH}=\text{C-CH-C}\equiv\text{CH}$ CH_3	Acetylenkondens.	Tiglinaledehyd, Acetylennatrium, flüss. NH_3	48)
	48)	$\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-CH-CH}=\text{CH}_2$ OH Hexadien-1,4-ol-3	Partialreduktion	Hexen-4-in-1-ol-3, Pd- CaCO_3 -Katalysator	39)
	49)	$\text{CH}_2=\text{CH-CH-CH}=\text{CH}_2$ OH OH Pentadien-1,4-ol-3	Partialreduktion	Penten-4-in-1-ol-3, Pd- CaCO_3 -Katalysator	39)
	50)	$\text{CH}_2=\text{C-CH-CH}=\text{CH}_2$ CH_3	Partialreduktion	4-Methylpenten-4-in-1-ol-3, Pd- CaCO_3 -Katalysator	39)
		4-Methylpentadien-1,4-ol-3			

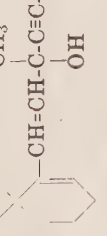
<i>Klassifik.</i>	<i>Nr.</i>	<i>Verbindung</i>	<i>Methode</i>	<i>Ausgangsstoffe</i>	<i>Literatur</i>
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Partialreduktion	3-Methylhexen-4-in-1-ol-3, Pd-CaCO ₃ -Katalysator	17)
		3-Methylhexadien-1,4-ol-3			
	52)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Allylumlagerung	Hexadien-1,4-ol-3 (Nr. 48), verd. H ₂ SO ₄	39)
		Hexadien-1,3-ol-5			
	53)	CH ₂ OH-CH=CH-CH=CH ₂	Allylumlagerung	Pentadien-1,4-ol-3 (Nr. 49), verd. H ₂ SO ₄	39)
		Pentadien-1,3-ol-5			
	54)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	Allylumlagerung	4-Methylpentadien-1,4-ol-3 (Nr. 50), verd. H ₂ SO ₄	39)
		4-Methylpentadien-1,3-ol-5			
	55)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Allylumlagerung	4-Methylpentadien-1,4-ol-3 (Nr. 50), verd. H ₂ SO ₄	39)
		2-Methylpentadien-1,3-ol-5			
	56)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Allylumlagerung	3-Methylhexadien-1,4-ol-3 (Nr. 51), verd. H ₂ SO ₄	17)
		3-Methylhexadien-1,3-ol-5			

Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
	57)	$\text{CH}_3\text{-CH-CH=CH-C}\equiv\text{CH}$ OH Hexen-3-in-1-ol-5	Allylumlagerung	Hexen-4-in-1-ol-3 (Nr. 43), verd. H_2SO_4	49)
	58)	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}\text{-CH=CH-C}\equiv\text{CH}$ 5-Methylhexen-3-in-1-ol-5	Allylumlagerung	5-Methylhexen-4-in-1-ol-3 (Nr. 45), verd. H_2SO_4	49)
	59)	$\text{CH}_3\text{-CH-C=CH-C}\equiv\text{CH}$ OH CH_3 4-Methylhexen-3-in-1-ol-5	Allylumlagerung	4-Methylhexen-4-in-1-ol-3 (Nr. 47), verd. H_2SO_4	49)
	60)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-C=CH-C}\equiv\text{CH}$ OH C_2H_5 4-Aethylocten-3-in-1-ol-5	Allylumlagerung	4-Aethylocten-4-in-1-ol-3 (Nr. 46), verd. H_2SO_4	49)
	61)	$\text{CH}_3\text{-CH-CH=CH-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ OH Decen-3-in-5-ol-2	Allylumlagerung	Decen-2-in-5-ol-4, verd. H_2SO_4	32)
	62)	$\text{CH}_3\text{-CH-CH=CH-C}\equiv\text{C-C=CH-CH}_3$ OH CH_3 3-Methylnonadien-2,6-in-4-ol-8	Allylumlagerung	3-Methylnonadien-2,7-in-4-ol-6, verd. H_2SO_4	29)

Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
	63)	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ Octadien-3,5-in-1-ol-7	Allylumlagerung	Octadien-4,6-in-1-ol-3 (Nr. 38), verd. H_2SO_4	34)
	64)	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ Decatrien-3,5,7-in-1-ol-9	Allylumlagerung	Decatrien-4,6,8-in-1-ol-3 (Nr. 39), verd. H_2SO_4	34)
	65)	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Octadien-1,5-in-3-ol-7	Allylumlagerung	Octadien-2,7-in-5-ol-4 (Nr. 30), verd. H_2SO_4	36)
	66)	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ 2-Methyloctadien-1,5-in-3-ol-7	Allylumlagerung	2-Methyloctadien-1,6-in-3-ol-5 (Nr. 40), verd. H_2SO_4	36)
	67)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\text{CH}-\text{CH}_3$ 4-Methyldecen-3-in-5-ol-2	Allylumlagerung	4-Methyldecen-2-in-5-ol-4 (Nr. 32), verd. H_2SO_4	16)
	68)	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{C}\equiv\text{CH}$ 3,5-Dimethylhexen-3-in-1-ol-5	Allylumlagerung	3,5-Dimethylhexen-4-in-1-ol-3 (Nr. 42), verd. H_2SO_4	17)

Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
	75)	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-CH=CH-C}\equiv\text{C-CH-CH=CH-CH=CH-CH-CH}_3$ $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \end{array}$ Octadecaheptaen-2,4,6,12,14,16-in-9-diol-8,11	Grignard	2 Mol Octatrienal, Acetylen	35)
	76)	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH-C}\equiv\text{C-CH-CH=CH-CH}_3$ $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \end{array}$ Decadien-2,8-in-5-diol-4,7	Grignard	Crotonaldehyd, Hexen-4-in-1-ol-3 (Nr. 43)	15)
	77)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-CH-C}\equiv\text{C-CH-CH=CH-CH}_3$ $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \end{array}$ Decen-2-in-5-diol-4,7	Grignard	Butylaldehyd, Hexen-4-in-1-ol-3 (Nr. 43)	15)
	78)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-CH-C}\equiv\text{C-CH=CH-CH-CH}_3$ $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \end{array}$ Decen-3-in-5-diol-2,7	Grignard	Butylaldehyd, Hexen-3-in-1-ol-5	15)
	79)	$\text{CH}_3\text{-CH-CH=CH-C}\equiv\text{C-C-CH}_2\text{-CH}_3$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \end{array}$ 3-Methylnonen-6-in-4-diol-3,8	Grignard	Butanon, Hexen-3-in-1-ol-5	15)
	80)	$\text{CH}_3\text{-CH-CH=CH-C}\equiv\text{C-CH-CH=CH-CH}_3$ $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \end{array}$ Decadien-2,7-in-5-diol-4,9	Grignard	Crotonaldehyd, Hexen-3-in-1-ol-5	15)

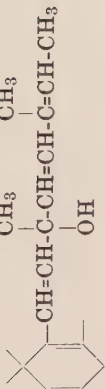
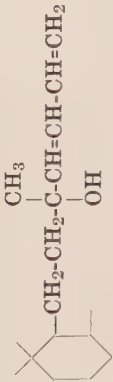
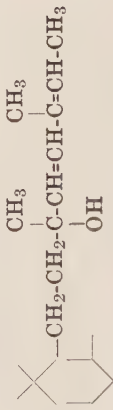
24	Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
		81)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ 2,4-Dimethyldecadien-2,7-in-5-diol-4,9	Grignard	Mesityloxyd, Hexen-3-in-1-ol-5	16)
		82)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ Nonen-2-in-4-diol-1,6	Grignard	Butylaldehyd, Penten-3-in-1-ol-5	37)
		83)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ Decadien-3,7-in-5-diol-2,9	Allylumlagerung	Decadien-2,8-in-5-diol-4,7 (Nr. 73), verd. H ₂ SO ₄	33)
		84)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ Tetradecatetraen-3,5,9,11-in-7-diol-2,13	Allylumlagerung	Tetradecatetraen-2,4,10,12-in-7-diol-6,9 (Nr. 74), verd. H ₂ SO ₄	35)
		85)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \end{array}$ Octadecahexaen-3,5,7,11,13,15-in-9-diol-2,17	Allylumlagerung	Octadecahexaen-2,4, 6,12,14,16-in-9-diol-8,11 (Nr. 75), verd. H ₂ SO ₄	35)

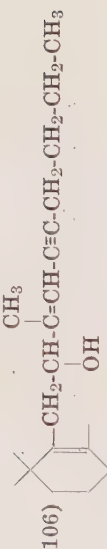
Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
alicyclische	86)	 2-Methyl-4-[1',1',3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2']-buten-3-ol-2	Grignard (anstatt Mg Verwendung v. Li)	β -Jonon, Methyljodid, Lithium	75)
	87)	 3,6-Dimethyl-8-[1',1',3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2']-octadien-4,6-diol-3	Grignard	C ₁₇ - β -Keton (Nr. 154), Aethylmagnesiumbromid	28)
	88)	 3,6-Dimethyl-8-[1',1',3'-trimethylcyclohexen-3'-yl-2']-octadien-4,6-diol-3	Grignard	C ₁₇ - α -Keton (Nr. 155), Aethylmagnesiumbromid	41)
	89)	 5-Methyl-7-[1',1',3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2']-heptadien-1,6-in-3-ol-5	Grignard Acetylenkondens.	β -Jonon, Buten-3-in-1 β -Jonon, Buten-3-in-1, Kaliumtertiäramylat	104)

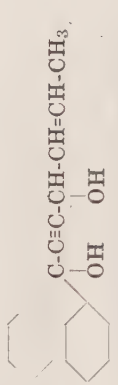
Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
	90)	2,5-Dimethyl-7-[1',1',3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2']-heptadien-1,6-in-3-ol-5	Grignard	β -Jonon, 3-Methylbuten-3-in-1 (Nr. 5)	104)
	91)	3,6-Dimethyl-8-[1',1',3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2']-octadien-2,7-in-4-ol-6	Grignard	β -Jonon, 3-Methylpenten-3-in-1 (Nr. 6)	104)
	92)	5-Methyl-7-[1',1',3'-trimethylcyclohexyl]-hepten-1-in-3-ol-5	Grignard	Tetrahydrojonon, Buten-3-in-1	104)
	93)	2,5-Dimethyl-7-[1',1',3'-trimethylcyclohexyl]-hepten-1-in-3-ol-5	Grignard	Tetrahydrojonon, Buten-3-in-1, Kaliumtertiäramylat	104)
			Acetylenkondens.	Tetrahydrojonon, 3-Methylbuten-3-in-1 (Nr. 5) Tetrahydrojonon, 3-Methylbuten-3-in-1 (Nr. 5), Kaliumtertiäramylat	

<i>Klassifik.</i>	<i>Nr.</i>	<i>Verbindung</i>	<i>Methode</i>	<i>Ausgangsstoffe</i>	<i>Literatur</i>
	94)	3,6-Dimethyl-8-[(1',1',3'-trimethylcyclohexyl)-octen-2-in-4-ol-6]	Grignard	Tetrahydrojonon, 3-Methylpenten-3-in-1 (Nr. 6)	104)
	95)	4,7-Dimethyl-9-[(1',1',3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2')]-nonadien-5,7-in-2-ol-4	Grignard	Tetrahydrojonon, 3-Methylpenten-3-in-1, Kaliumtertiäramylat	41)
	96)	3,6-Dimethyl-8-[(1',1',3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2')]-octadien-1,7-in-4-diol-3,6	Grignard	C ₁₇ -β-Keton (Nr. 154), Propargyläther (Methoxypropin)	103)
	97)	8-Methyl-10-[(1',1',3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2')]-decen-8-in-5-ol-7	Grignard	2 Mol β-Jonon, Acetylendimagnesium- dibromid	18)

Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
	98)	8-Methyl-10-[1',1',3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2']-decadien-3,8-in-5-ol-7	Grignard	C ₁₄ -β-Aldehyd (Nr. 127), 2-Methoxyhexen-3-in-5, Aethylmagnesium- bromid	18)
	99)	4-Methyl-6-[1',1',3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2']-hexen-4-in-1-ol-3	Acetylenkondens.	C ₁₄ -β-Aldehyd (Nr. 127), Acetylnatrium, flüss. NH ₃	28)
	100)	5-Methyl-7-[1',1',3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2']-heptatrien-1,3,6-ol-5	Partialreduktion	Verbindung (Nr. 89), Pd-CaCO ₃ -Katalysator	104)
	101)	2,5-Dimethyl-7-[1',1',3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2']-heptatrien-1,3,6-ol-5	Partialreduktion	Verbindung (Nr. 90), Pd-CaCO ₃ -Katalysator	104)

Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
	102)	 3,6-Dimethyl-8-[1',1',3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2']-octatrien-2,4,7-ol-6	Partialreduktion	Verbindung (Nr. 91), Pd-CaCO ₃ -Katalysator	104)
	103)	 5-Methyl-7-[1',1',3'-trimethylcyclohexyl]-heptadien-1,3-ol-5	Partialreduktion	Verbindung (Nr. 92), Pd-CaCO ₃ -Katalysator	104)
	104)	 2,5-Dimethyl-7-[1',1',3'-trimethylcyclohexyl]-heptadien-1,3-ol-5	Partialreduktion	Verbindung (Nr. 93), Pd-CaCO ₃ -Katalysator	104)
	105)	 3,6-Dimethyl-8-[1',1',3'-trimethylcyclohexyl]-octadien-2,4-ol-6	Partialreduktion	Verbindung (Nr. 94), Pd-CaCO ₃ -Katalysator	104)

Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
	106)	 8-Methyl-10-[1',1',3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2']-decen-7-in-5-ol-9	Allylumlagerung	Verbindung (Nr. 97), verd. H ₂ SO ₄	18)
	107)	 2-Methoxy-8-methyl-10-[1',1',3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2']-decadien-3,7-in-5-ol-9	Allylumlagerung	Verbindung (Nr. 98), verd. H ₂ SO ₄	18)
	108)	 1-Methoxy-4,7-dimethyl-9-[1',1',3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2']-nonadien-4,6-in-2-ol-8	Allylumlagerung	Verbindung (Nr. 95), verd. H ₂ SO ₄	41)
	109)	 3,8-Dimethyl-1,10-[1',1',3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2']-decadien-1,9-diin-4,6-diol-3,8	Dehydrierung	2 Mol Monoacetylenjonon, CuCl, NH ₄ Cl	103)

Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
	110)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 3,7-Dimethyl-9-[1',1',3'-trimethyleyclohexen-2'-yl-2']-nonatetraen-2,4,6,8-ol-1 (Vitamin A)	siehe Seiten 55, 56	siehe Seiten 55, 56	4), 51)
aromatische	111)	$\begin{array}{c} \text{—CH—C}\equiv\text{C—CH—CH=CH—CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ 1-Phenylhepten-5-in-2-diol-1,4	Grignard	Benzaldehyd, Hexen-4-in-1-ol-3 (Nr. 43)	15)
	112)	$\begin{array}{c} \text{—CH—C}\equiv\text{C—CH=CH—CH—CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ 1-Phenylhepten-4-in-2-diol-1,6	Grignard	Benzaldehyd, Hexen-3-in-1-ol-5 (Nr. 57)	15)
	113)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O—} \quad \text{—CH—C}\equiv\text{C—CH=CH—CH—CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ 1-p-Methoxyphenylhepten-4-in-2-diol-1,6	Grignard	Anisaldehyd, Hexen-3-in-1-ol-5	15)
	114)	 1,1-Diphenylhepten-5-in-2-diol-1,4	Grignard	Benzophenon, Hexen-4-in-1-ol-3	15)

Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
					
	115)	1,1-Diphenylhepten-4-in-2-diol-1,6	Grignard	Benzophenon, Hexen-3-in-1-ol-5	15)
Aether					
aliphatische	116)	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-C}\equiv\text{CH-OCH}_3$ 5-Methoxyhexen-3-in-1	Substitution Allylumlagerung und gleichzeitige Verätherung	5-Chlorhexen-3-in-1, Pyridin, trock. CH_3OH Hexen-4-in-1-ol-3 (Nr. 43), konz. H_2SO_4 , trockener CH_3OH	38)
	117)	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH-C}\equiv\text{C-CH=CH-CH-CH}_3$ OC_2H_5	Allylumlagerung und gleichzeitige Verätherung	Decadien-2,8-in-5-diol-4,7 (Nr. 76), konz. H_2SO_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ abs.	38)
	118)	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-CH}_2$ OC_2H_5	Allylumlagerung und gleichzeitige Verätherung	Hexadien-1,4-ol-3 (Nr. 48), konz. H_2SO_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ abs.	40)
		2-Aethoxyhexadien-3,5			
alicyclische	119)		siehe Seiten 54, 55	siehe Seiten 54, 55	50), 74), 91), 92)

<i>Klassifik.</i>	<i>Nr.</i>	<i>Verbindung</i>	<i>Methode</i>	<i>Ausgangsstoffe</i>	<i>Literatur</i>
Aldehyde aliphatische	120)	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ 5,9-Dimethyldecatrien-2,4,8-al-1 (Citrylidenacetaldehyd)	Aldolkondensation	Citral, Acetaldehyd, Na-amid als Kondensationsmittel	5), 6), 81)
	121)	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ 7,11-Dimethyldodecatetraen-2,4,6,10-al-1 (Citrylidenacetaldehyd)	Aldolkondensation	Citral, Crotonaldehyd, Na-amid als Kondensationsmittel	5), 6)
	122)	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ 3,7,11-Trimethyldodecatetraen-2,4,6,10-al-1 (Citryliden- β -methylcrotonaldehyd)	Aldolkondensation	Citral, β -Methylcrotonaldehyd, Na-amid als Kondensationsmittel	5)
	123)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ Tetradecaheptaen-2,4,6,8,10,12-al-1	Aldolkondensation	Sorbinaldehyd, Crotonaldehyd, Piperidinacetat, 70%iger $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$	102)
	124)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ Octadecaoctaen-2,4,6,8,10,12,14,16-al-1	Aldolkondensation	Sorbinaldehyd, Crotonaldehyd, Piperidinacetat, 70%iger $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$	102)

Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
	129)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	siehe Seite 55	siehe Seite 55	4), 27)
		3,7-Dimethyl-9-[1',1',3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2']-nonatetraen-2,4,6,8-al-1 (Vitamin A-Aldehyd)			
aromatische	130)	$ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO} $	Aldolkondensation	Zimtaldehyd, Crotonaldehyd, Piperidinacetat, 70%iger Alkohol	101)
		7-Phenylheptatrien-2,4,6-al-1		Zimtaldehyd, Crotonaldehyd, Piperidinacetat, 70%iger Alkohol	101)
	131)	$ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO} $	Aldolkondensation	Crotonaldehyd, Piperidinacetat, 70%iger Alkohol	101)
		11-Phenylundecapentaen-2,4,6,8,10-al-1		Phenylpentadienal, Crotonaldehyd, Piperidinacetat, 70%iger Alkohol	101)
	132)	$ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO} $	Aldolkondensation	Crotonaldehyd, Piperidinacetat, 70%iger Alkohol	101)
		9-Phenylnonatetraen-2,4,6,8-al-1		Phenylpentadienal, Crotonaldehyd, Piperidinacetat, 70%iger Alkohol	101)
	133)	$ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO} $	Aldolkondensation	Crotonaldehyd, Piperidinacetat, 70%iger Alkohol	101)
		13-Phenyltridecahexaen-2,4,6,8,10,12-al-1		Aldehyd (Nr. 131), Crotonaldehyd, Piperidinacetat, Benzollösung	101)
	134)	$ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO} $	Aldolkondensation		
		15-Phenylpentadecaheptaen-2,4,6,8,10,12,14-al-1			

<i>Klassifik.</i>	<i>Nr.</i>	<i>Verbindung</i>	<i>Methode</i>	<i>Ausgangsstoffe</i>	<i>Literatur</i>
hetero- cyclische	135)		Aldolkondensation	Furfural, Acetaldehyd, NaOH, 0°	44), 76)
	136)		Aldolkondensation	Furfural, Acetaldehyd, NaOH, 20°	44), 76)
	137)		Aldolkondensation	Aldehyd (Nr. 135), Crotonaldehyd, Piperidinacetat, 70°/iger Alkohol	101)
	138)		Aldolkondensation	Furypentadienal, Crotonaldehyd, Piperidinacetat, 70°/iger Alkohol	101)
	139)		Aldolkondensation	Aldehyd (Nr. 135), Crotonaldehyd, Piperidinacetat, 70°/iger Alkohol	101)
	140)		Aldolkondensation	Furypentadienal, Crotonaldehyd, Piperidinacetat, 70°/iger Alkohol	101)

<i>Klassifik.</i>	<i>Nr.</i>	<i>Verbindung</i>	<i>Methode</i>	<i>Ausgangsstoffe</i>	<i>Literatur</i>
	141)			Aldehyd (Nr. 139), Crotonaldehyd, Piperidinacetat, Toluol	101)
		15-[α -Furyl]-pentadecaheptaen-2,4,6,8,10,12,14-al-1	Aldolkondensation		
Ketone					
aliphatische	142)	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-CO-CH}_3$ Heptadien-3,5-on-2	Aldolkondensation	Crotonaldehyd, Aceton, NaOH 10 ⁰ / ₀ ig, 5 ⁰	95), 107)
	143)	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=C(CH}_3\text{)-CO-CH}_3$ 3-Methylheptadien-3,5-on-2	Aldolkondensation	Crotonaldehyd, Methyläthylketon, NaOH 10 ⁰ / ₀ ig, 5 ⁰	107)
	144)	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CO-CH}_3$ Undecatetraen-3,5,7,9-on-2	Aldolkondensation	Octatrienal, Aceton, Natriumalkoholat, sehr tiefe Temperatur (-80 ⁰ —> -20 ⁰)	22)
	145)	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-CO-CH=CH-CH=CH-CH}_3$ Undecatetraen-2,4,7,9-on-6	Aldolkondensation	Crotonaldehyd, Aceton, NaOH bei 0 ⁰ ; bei 5 ⁰ resultiert hauptsächl. Nr. 142	107)
	146)	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-CO-C(CH}_3\text{)=CH-CH=CH-CH}_3$ 5-Methylundecatetraen-2,4,7,9-on-6	Aldolkondensation	Crotonaldehyd, Methyläthylketon, NaOH 10 ⁰ / ₀ ig, 0 ⁰	107)

<i>Klassifik.</i>	<i>Nr.</i>	<i>Verbindung</i>	<i>Methode</i>	<i>Ausgangsstoffe</i>	<i>Literatur</i>
		CH_3			
	147)	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ 6,10-Dimethylundecatetraen-3,5,7,9-on-2	Aldolkondensation	Dehydrocitral, Aceton, Natriumalkoholat	21), 22), 65)
	148)	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ 10,14-Dimethylpentadecapentaen-3,5,7,9,13-on-2	Aldolkondensation	Citrylidenerotonaldehyd (Nr. 121), Aceton, Natriumalkoholat	5)
	149)	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ 6,10,14-Trimethylpentadecapentaen-3,5,7,9,13-on-2	Aldolkondensation	Aldehyd (Nr. 122), Aceton, Natriumalkoholat	5)
	150)	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ 6,10,14-Trimethylpentadecaheptaen-3,5,7,9,11,13-on-2	Aldolkondensation	Farnesinal, Aceton, Natriumalkoholat	22)
	151)	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ Hexen-3-in-1-on-5	Oxydation	Hexen-3-in-1-ol-5 (Nr. 57), CrO_3 + konz. H_2SO_4	12)
	152)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_3$ Dodecatetraen-4,6,8,10-dion-2,3	Aldolkondensation	Octatrienal, Diacetyl, Piperidin	64)

Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
	153)	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CO-CO-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH}_3$ Di- [<i>w</i> -methyloctatetraenyl]-diketon	Aldolkondensation	Octatrienal, Diacetyl, Piperidin	64)
alicyclische	154)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH=C---CH=CH-CO-CH}_3 \end{array}$	Aldolkondensation	C ₁₄ -β-Aldehyd (Nr. 127), Aceton, Natriumalkoholat oder tert. Aluminiumbutylat	28)
	155)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH=C---CH=CH-CO-CH}_3 \end{array}$ 5-Methyl-7-[1',1',3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2']-heptadien-3,5-on-2 (C ₁₇ -β-keton)	Aldolkondensation	C ₁₄ -α-Aldehyd (Nr. 128), Aceton, Tert. Aluminiumbutylat	41)
	156)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{---CH=CH---CH=CH-CO-CH=CH}_3 \end{array}$ 2-Methyl-6-[1',4'-dimethylcyclohexen-4'-yl-2']-hexadien-2,5-on-4	Aldolkondensation	1,4-Dimethylcyclohexen-5-al-2, Mesityloxyd, Natriummethylat	2)

<i>Klassifik.</i>	<i>Nr.</i>	<i>Verbindung</i>	<i>Methode</i>	<i>Ausgangsstoffe</i>	<i>Literatur</i>
	157)		Aldolkondensation	Aldehyd (Nr. 126), Aceton, Natriumäthylat	31)
aromatische	158)	 Di- $[\omega$ -phenylbutadienyl]-diketon (1,10-Diphenyldecatetraen-1,3,7,9-dion-5,6)	Aldolkondensation	Zimtaldehyd (2 Mol), Diacetyl, Piperidin	52)
	159)	 Di- $[\omega$ -phenylhexatrienyl]-diketon	Aldolkondensation	Phenylpentadienal (2 Mol), Diacetyl, Piperidin	52)
	160)	 Di- $[\omega$ -phenyloctatetraenyl]-diketon	Aldolkondensation	Phenylheptatrienal (2 Mol), Diacetyl, Piperidin	52)
hetero- cyclische	161)		Aldolkondensation	Furfurol, Aceton, NaOH 25%/ig, 10°	44)

Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
	162)		Aldolkondensation	Furylacrolein, Aceton, NaOH 0,5%/ölg	44), 107)
		6-[α -Furyl]-hexadien-3,5-on-2			
	163)		Aldolkondensation	Furylacrolein, Methyläthylketon, NaOH	107)
		3-Methyl-6-[α -furyl]-hexadien-3,5-on-2			
	164)		Aldolkondensation	Furylacrolein (2 Mol), Aceton, NaOH verd.	53)
		1,9-[Bis- α -furyl]-5-oxo-nonatetraen-1,3,6,8			
	165)		Aldolkondensation	Furylacrolein (2 Mol), Methyläthylketon, NaOH verd.	107)
		4-Methyl-1,9-[bis- α -furyl]-5-oxo-nonatetraen-1,3,6,8			
	166)		Aldolkondensation	Furylpentadienal (2 Mol) (Nr. 136), Aceton, NaOH 10%/ölg	53)
		1,13-[Bis- α -furyl]-7-oxo-tridecahexaen-1,3,5,8,10,12			

Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
Carbonsäuren aliphatische	167)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O} \end{array}$ 1,6-[Bis- α -furyl]-3,4-dioxo-hexadien-1,5	Aldolkondensation	Furfurol (2 Mol), Diacetyl, Piperidin	53)
	168)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O} \end{array}$ 1,10-[Bis- α -furyl]-5,6-dioxo-decatetraen-1,3,7,9	Aldolkondensation	Furylacrolein (2 Mol), Diacetyl, Piperidin	53)
	169)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{O} \end{array}$ $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}$ 1,14-[Bis- α -furyl]-7,8-dioxo-tetradeca- hexaen-1,3,5,9,11,13	Aldolkondensation	Furylpentadienal (2 Mol), Diacetyl, Piperidin	53)
	170)	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$ 4-Methylpentadien-2,4-säure-1	Malonestersynth.	α -Methylacrolein, Malonsäure, Piperidin	89)
	171)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ Hexadecaheptaen-2,4,6,8,10,12,14-säure-1	Malonestersynth.	Tetradecahexaenal, Malonsäure, Piperidin	102)

Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
	172)	$\text{CH}_3\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ Dodecatetraen-2,4,8,10-di-säure-1,12-diester	Wurtz-Frankland	ϵ -Bromorsbinsäure-methylester, Zink	69)
alicyclische	173)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}=\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$ 3-Methyl-5-[1',1',3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2']-pentadien-2,4-säure-1 (β -Jonylidenessigsäure)	Aldolkondensation, CO_2 -Abspaltung und Verseifung	β -Jonon, Cyanessigsäure, Eisessig, Zusatz von Ammoniumacetat und Acetamid	67), 110), 113)
	174)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	siehe Seiten 54, 55	siehe Seiten 54, 55	3), 58)
		3,7-Dimethyl-9-[1',1',3'-trimethylcyclohexen-2'-yl-2']-nonatetraen-2,4,6,8-carbonsäure (Vitamin-A-Säure)			
	175)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{X} \\ \\ -\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	siehe Seite 54	siehe Seite 54	58)
		3,7-Dimethyl-9-[1',1',3'-trimethylcyclohexen-3'-yl-2']-nonatetraen-2,4,6,8-carbonsäure			

Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
aromatische	176)	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{COOH}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ 2-[p-Nitrophenyl]-5-phenylpentadien-2,4-carbonsäure-1	Perkin	p-Nitrophenyllessigsäure, Zimtaldehyd, PbO, Essigsäureanhydrid	7), 84)
	177)	$\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ 7-Phenylheptatrien-2,4,6-carbonsäuremethylester	Reformatskysynth.	Zimtaldehyd, γ -Bromcrotonsäureester, Zink	26), 115)
	178)	$\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ 5-Phenyl-3-methylpentadien-2,4-carbonsäuremethylester	Reformatskysynth.	Benzaldehyd, γ -Brom- β -methylcroton-säureester, Zink	26), 115)
	179)	$\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ 5-Phenyl-2-cyan-3-methylpentadien-2,4-carbonsäuremethylester	Aldolkondensation	Benzaldehyd, 2-Cyan-3-methylcroton-säureester, Piperidinacetat	110), 111)

Klassifik.	Nr.	Verbindung	Methode	Ausgangsstoffe	Literatur
	180)	 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{COOH}$ 9-Phenyl-2-cyan-nonatetraen-2,4,6,8-carbonsäure	Aldolkondensation	Zimtaldehyd, 2-Cyansorbinsäure-methylester, Piperidinacetat	110)
hetero- cyclische	181)	 $\text{Fur}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 3-[α-Furyl]-propensäure (Furylacrylsäure)	Perkin	Furfurol, Essigsäureanhydrid, Kaliumacetat	47)
	182)	 $\text{Fur}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 5-[α-Furyl]-pentadien-2,4-carbonsäureäthylester (γ-Furfurylidencrotonsäureäthylester)	Claisen	3-Furylacrolein (Nr. 135), Essigester, Natrium	44)

3. Ueberblick über die Methoden zur Synthese von Polyenen

Gemäss ihrer stark ungesättigten Natur sind Polyene relativ unbeständige Verbindungen, zu deren Herstellung die Ausarbeitung besonderer milder Verfahren notwendig war. Diese sind in den letzten Jahren so weit fortgeschritten, dass die Synthesen des Vitamins A und verwandter Verbindungen (Vitamin A-Methyläther, Vitamin A-Säure) verwirklicht werden konnten.

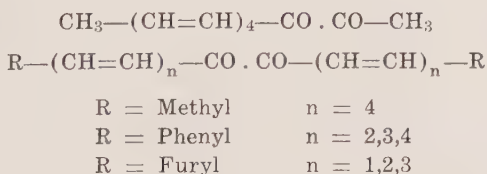
Der Erfolg und die Grösse der Ausbeute waren bei diesen Methoden in hohem Masse von den gewählten Arbeitsbedingungen abhängig. Es sei auf die Untersuchungen von *Schmitt*¹⁰¹⁾ verwiesen, der durch geringe Aenderungen der Reaktionsbedingungen bzw. der Aufarbeitung bei den bekannten Verfahren für die Polyenherstellung recht schöne Resultate erzielen konnte. Ebenso haben *Hinz* und Mitarbeiter⁴⁴⁾ durch Veränderung der Reaktionsbedingungen (wie zum Beispiel des p_H -Wertes, der Temperatur und der Konzentrationsverhältnisse) die Ausbeuten ihrer synthetisierten Polyene um einen wesentlichen Betrag erhöhen können.

Die Wasserabspaltung zwischen Carbonylverbindungen (Aldehyde und Ketone) und aktiven Wasserstoffatomen zählt zu den häufigsten Methoden der Polyenherstellung. *Bernhauer* und *Skudrzyk*⁴⁸⁾ haben auf diese Weise nach *Perkin* unter Verwendung von Bleioxyd, Essigsäureanhydrid und Bernstein-säure einige ungesättigte Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe erhalten. Bei Verwendung von α -Methyl-zimtaldehyd resultierte dabei 1,8-Diphenyl-2,7-dimethyloctatetraen. Nach derselben Methode arbeiteten *Bergmann* und *Weinberg*⁷⁾ und gelangten, ausgehend von Zimtaldehyd und p-Nitrophenylessigsäure, zum p-Nitrophenyl-phenylbutadien. Eine Reihe aliphatischer und cyclischer Aldehyde wurden durch Aldolkondensation erhalten, wobei das Kondensationsmittel eine gelegentliche Variierung erfuhr. *Barraclough* und Mitarbeiter⁵⁾ haben aus Citral und verschiedenen ungesättigten Aldehyden bei Gegen-

wart von Natriumamid homologe Citrylidenaldehyd erhalten.

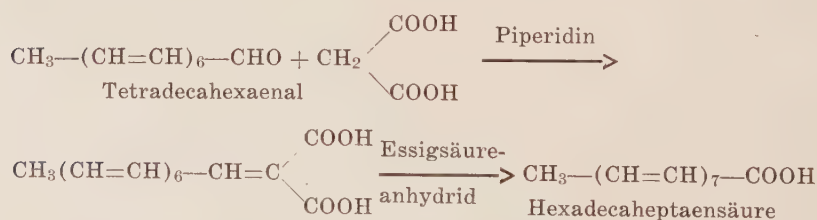
Ein anderes Kondensationsmittel verwendeten *Schmitt* und *Obermeit* ¹⁰²⁾ sowie *Schmitt* ¹⁰¹⁾ bei der Gewinnung einiger stark ungesättigter aliphatischer und cyclischer Aldehyde. So erhielten die erstgenannten Autoren beispielsweise durch Kondensation von Dodecapentaenal und Crotonaldehyd Hexadecaheptaenal in Anwesenheit von Piperidinacetat. Aus der cyclischen Reihe sei auf das von *Schmitt* (l. c.) gewonnene Phenylpentadecaheptaenal sowie auf eine Serie von Furylaldehyden hingewiesen, die ebenfalls mit Piperidinacetat als Kondensationsmittel synthetisiert wurden. Aus Furylpentadienal und Crotonaldehyd erhielt dieser Autor gleichzeitig die Furylverbindungen des Nonatetraenals und des Tridecahexaenals. *Hinz* und Mitarbeiter⁴⁴⁾ verwendeten Natronlauge als Kondensationsmittel und stellten aus Furfurol und Acetaldehyd je nach der gewählten Temperatur Furylacrolein und Furylpentadienal her.

Auch in der Reihe der Polyenketone wurde die Aldolkondensation in zahlreichen Fällen für die Synthese herbeigezogen, wobei Piperidin, Natriumalkoholat und Natronlauge als Kondensationsmittel Anwendung fanden. Piperidin hat sich für die Synthese der Polyendiketone besonders gut bewährt. In den Arbeiten von *Karrer* und Mitarbeitern^{52; 53; 64)} ist dieses Kondensationsmittel bei der Herstellung von aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Diketonen mit gutem Erfolg verwendet worden. Sie liessen Diacetyl mit verschiedenen ungesättigten Aldehyden reagieren und gelangten zu interessanten Polyenen folgender Art:



Eine Reihe von Forschern wählten für die Synthese von Polyenmonoketonen Natriumalkoholat als Kondensationsmittel. So haben zum Beispiel *Fischer* und *Schulze*²²⁾ Undecatetraenon und höhere Homologe herstellen können, während *Heilbron* und

Mitarbeiter^{28; 41)} auf analogem Wege zu Ketonen der alicyclischen Reihe gelangten. Mit verdünnter Natronlauge als Kondensationsmittel — unter Variierung der Reaktionsbedingungen — arbeiteten *Tschelinzew* und Mitarbeiter¹⁰⁷⁾ und erhielten dabei Vertreter der aliphatischen und heterocyclischen Ketone. Auch *Hinz* und Mitarbeiter⁴⁴⁾ sowie *Karrer, Cochand* und *Neuss*⁵³⁾ verwendeten dieses Kondensationsmittel für die Herstellung ungesättigter Furylmonoketone. Als Beispiel sei auf das von den zuletzt genannten Autoren erhaltene 1,13-[Bis- α -furyl]-7-oxo-tridecahexaen-1,3,5,8,10,12 hingewiesen, welches sie aus 2 Mol Furylpentadienal, Aceton und verdünnter Natronlauge herstellten. Schliesslich seien noch die Polyencarbonsäuren erwähnt, die nach der bisher beschriebenen Methode durch Wasserabspaltung zwischen Carbonylverbindungen und aktiven Wasserstoffatomen erhalten wurden. Nach der Malonestersynthese entsteht nach *Lennartz*⁸⁹⁾ aus α -Methylacrolein und Malonsäure in Gegenwart von Piperidin γ -Methylvinylacrylsäure; auf gleichem Wege erhielten *Schmitt* und *Obermeit*¹⁰²⁾ nach folgendem Reaktionsverlauf Hexadecaheptaensäure:



Mit Hilfe solcher Aldol- und Esterkondensationen liessen sich in der cyclischen Reihe der Carbonsäuren ebenfalls mehrere Vertreter herstellen (vgl. Tabelle).

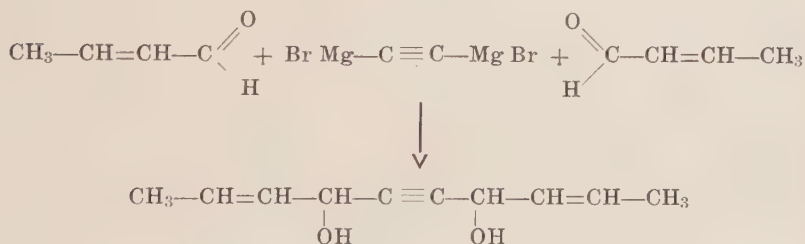
In der Grignard'schen Reaktion stand ferner eine weitere Methode zur Verfügung, die vor allem für die Synthese der Polyenalkohole eine mannigfache Anwendung fand.

Bei Sichtung der Literatur ergeben sich für deren Darstellung folgende Wege:

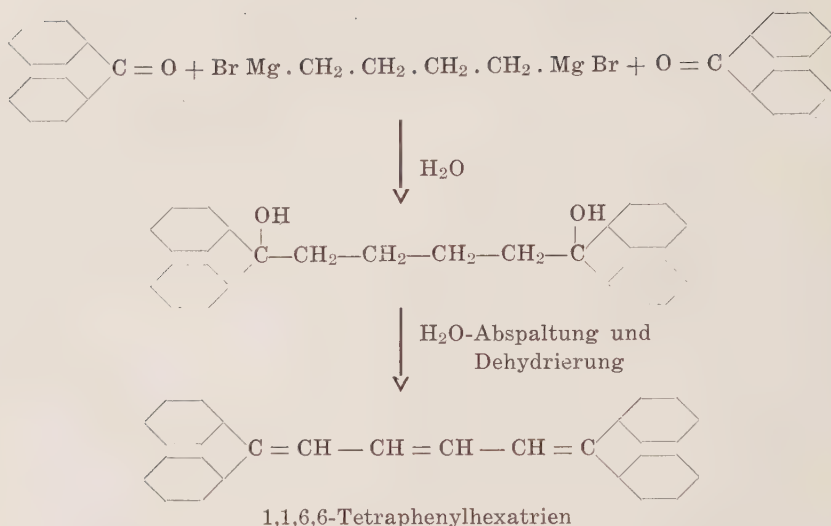
1. Umsatz zwischen 1 Mol Aldehyd bzw. Keton und der Grignardverbindung eines Acetylenkörpers;

2. Umsatz zwischen 1 Mol Aldehyd bzw. Keton und der Grignardverbindung eines Acetylencarbinols;
3. Umsatz zwischen 2 Mol Aldehyd bzw. Keton und der Dimagnesiumdibromidverbindung eines Acetylenkörpers.

Auf dem erstgenannten Reaktionswege gelangten *Heilbron* und Mitarbeiter^{29; 32; 36; 41}) sowie *Cymerman* und Mitarbeiter¹⁶) zu aliphatischen Polyenalkoholen, während *Thompson*¹⁰⁴), *Heilbron*^{28; 41}), *Cymerman*¹⁸) und deren Mitarbeiter alicyclische Vertreter synthetisierten. Bei Verwendung von Acetylencarbinolen konnten verschiedene Autoren^{15; 16; 37}) zweiwertige aliphatische sowie aromatische Polyenalkohole erhalten. *Heilbron* und Mitarbeiter^{33; 35}) sowie *Schokina*¹⁰³) gingen von 2 Mol Aldehyd bzw. Keton aus und kondensierten diese mit einer Acetylen-dimagnesiumdibromidverbindung, wobei sie zu symmetrischen Polyenalkoholen der aliphatischen und der alicyclischen Reihe gelangten. Ein Beispiel dieser Art ist die Synthese des Decadien-2,8-in-5-diol-4,7 nach folgendem Schema:



Es sei noch auf den Weg von *Schmitt*^{99; 100}) hingewiesen, um nach der Grignard-Methode zu symmetrischen Polyenkohlenwasserstoffen zu gelangen. Dieser Autor erhielt zum Beispiel aus 2 Mol Benzophenon und 1,4-Dibrombutan die entsprechende Grignardverbindung und kam nach Wasserabspaltung und anschliessender Dehydrierung zum 1,1,6,6-Tetraphenylhexatrien:

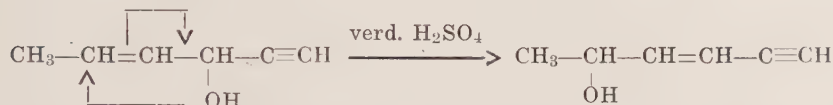
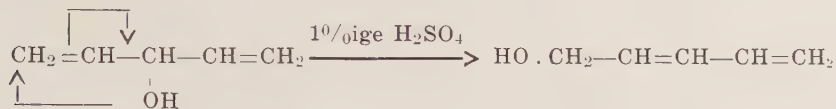


In jüngster Zeit wurde — namentlich von *Heilbron* und seinen Mitarbeitern^{17; 28; 34; 48}) — Acetylnatrium zur Polyensynthese häufig benutzt. Dieses wurde durch Einleiten von Acetylen in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von Natrium erhalten und mit Aldehyden oder Ketonen zur Kondensation gebracht.

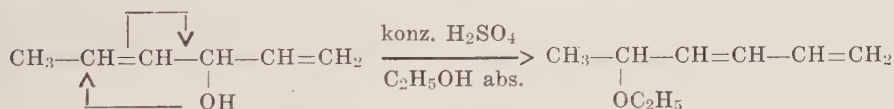
Thompson und Mitarbeiter¹⁰⁴) verwendeten als Kondensationsmittel Kaliumtertiäramylat und stellten aus Acetylenhomologen mit β -Jonon resp. Tetrahydrojonon eine Reihe von alicyclischen, ungesättigten Alkoholen dar, die sie auch nach der Grignard-Methode, wie oben erwähnt, erhalten konnten.

Für die Synthese von Polyenen kam ferner die Allylumlagerung (anionotrope Umlagerung) von Aethenyl- resp. Aethinylcarbinolen in Anwendung, welche bei Behandlung dieser Stoffe mit verdünnten Mineralsäuren eintritt. Die ersten Arbeiten über solche Umlagerungen wurden im Jahre 1928 von *Burton* und *Ingold*¹³) ausgeführt; später haben insbesondere *Heilbron* mit seinen Mitarbeitern diese Untersuchungen aufgegriffen und durch zahlreiche Versuche die Methodik erweitert und verbessert. Es lassen sich auf diesem Wege Alkohole, Aether und Halogenkohlenwasserstoffe der Polyenreihe erhalten. Zu den ersteren gelangt man durch Einwirkung von verdünnter Schwe-

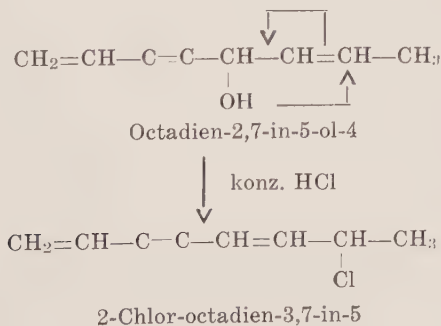
felsäure auf ungesättigte Alkohole der Olefin- und der Acetylenreihe^{39; 49}), zum Beispiel (vgl. Tabelle Nr. 53, 57):



Cymerman und Mitarbeiter¹⁸⁾ sowie *Heilbron* und Mitarbeiter⁴¹⁾ erhielten auf gleichem Wege alicyclische Alkohole, bei denen die Polyennatur im Vergleich zum Ausgangsprodukt stärker ausgeprägt ist. Mit der Allylumlagerung kann gleichzeitig die Verätherung des isomerisierten Carbinols verbunden werden. In diesem Falle arbeitet man mit konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von absolutem Alkohol. *Heilbron* und Mitarbeiter^{38; 40)} erhielten zum Beispiel 2-Aethoxyhexadien-3,5 nach folgendem Schema (vgl. Tabelle Nr. 118):



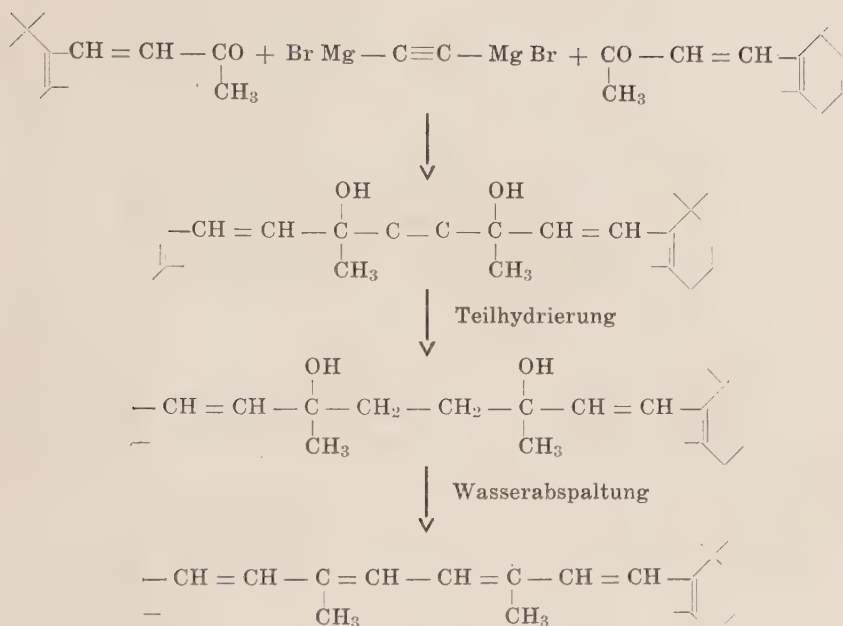
Der Allylumlagerung kann auch eine Substitution der Hydroxylgruppe durch Chlor folgen, sofern man die entsprechenden Carbinole mit konzentrierter Salzsäure bei Raumtemperatur schüttelt^{18; 37)} (vgl. Tabelle Nr. 19):



In neuester Zeit haben *Isler, Huber, Ronco* und *Kofler*^{50; 51)} in ihren Arbeiten über Vitamin-A-Methyläther und Vitamin-A-Alkohol die Allylumlagerung unter gleichzeitiger Wasserabspaltung in einer einzigen Reaktionsstufe erzielt (siehe Abschnitt über Vitamin-A).

Es ist zu erwarten, dass die Partialreduktion von Vinylacetylenverbindungen bei der Synthese von Polyenen eine gelegentliche Anwendung finden wird. Sie wird insbesondere im Anschluss an die Allylumlagerung oder an die Grignardreaktion zu Polyenen führen, deren Doppelbindungen in durchgängiger Konjugation stehen. In der experimentellen Methodik stehen für die Partialreduktion mehrere Wege zur Verfügung, jedoch ist darauf zu achten, dass die Reduktion auf der Aethylenstufe zum Stillstand kommt. In dieser Hinsicht hat sich ein Raney-artiger Eisenkatalysator bewährt, der von *Paul* und *Hilly*⁹³⁾ erstmals hergestellt wurde und später von *Thompson* und seinen Mitarbeitern^{105; 106)} mit Erfolg angewandt wurde. Ebenso hat sich für die selektive, katalytische Hydrierung von dreifachen Bindungen ein Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator als geeignet erwiesen, dessen Anwendung zu einer Reihe von aliphatischen und alicyclischen Alkoholen führte^{17; 39; 104)}.

Schokina und Mitarbeiter¹⁰³ gelangten aus einem zweiwertigen Alkohol durch Partialreduktion und anschliessender Wasserabspaltung zu einem Kohlenwasserstoff nach folgendem Schema (vgl. Tabelle Nr. 7):



Abschliessend sei auf einige Reaktionen hingewiesen, die man für die Synthese der Polyene in vereinzelt Fällen antreffen kann. Aus ε -Bromsorbinsäuremethylester und Zink erhielten *Karrer* und *Schwyzer*⁶⁹⁾ nach Wurtz-Frankland Dodecatetraendisäure-diester in kleiner Menge. Von der Reformatsky-synthese machten *Ziegler* und Mitarbeiter¹¹⁵⁾ Gebrauch, um zu aromatischen Carbonsäureestern mit konjugierten Doppelbindungen zu gelangen. Die Kondensation von 2 Molekülen Allylchlorid bzw. β -Methylallylchlorid zu Hexatrien und dessen Homologen, bei Gegenwart von Natrium in flüssigem Ammoniak, beschrieben *Kharasch* und Mitarbeiter^{72; 73)}. Solche Reaktionen und noch andere treten jedoch gegenüber den erstangeführten typischen Methoden für die Polyensynthese in den Hintergrund und finden nur gelegentliche Anwendung.

4. Totalsynthese des Vitamins A (Axerophthol) und verwandter Verbindungen

Nachdem *Karrer* und Mitarbeiter^{60; 63}) durch Totalsynthese des Perhydrovitamins A die Konstitution des Vitamins A bewiesen hatten, setzten zahlreiche Untersuchungen ein, deren Ziel die Synthese des Vitamins A oder verwandter Verbindungen war. Erwähnung verdient in diesem Zusammenhang das von *Ruzicka* und *Fischer*⁹⁷) synthetisierte Tetrahydrovitamin A.

Von Interesse ist ferner das von *Karrer* und Mitarbeitern^{61; 67}) hergestellte β -Eujonon, weil die Reaktionsfolge, die zu dieser Verbindung führte, später von *Arens* und *van Dorp*³) und von *Karrer*, *Jucker* und *Schick*⁵⁸) für die Synthese der Vitamin A-Säure benutzt wurde.

Ebenso seien noch die Arbeiten *Heilbrons*^{19; 30}) erwähnt, welche zu mehreren, dem Vitamin A nahestehenden Verbindungen geführt haben. 1937 berichteten schliesslich *Kuhn* und *Morris*⁸²), dass ihnen die Synthese von Vitamin A gelungen sei. Diese Synthese konnte allerdings bei der Wiederholung seitens anderer Forscher^{28; 65}) nicht bestätigt werden.

Erst im Verlaufe der neuesten Forschungen, über die anschliessend berichtet werden soll, gelang es verschiedenen Arbeitsgruppen, das Problem der Vitamin A-Synthese zu lösen, nachdem vorgängig Vitamin A-Säure und Vitamin A-Methyläther synthetisch erhalten werden konnten.

Die Synthese der Vitamin A-Säure gelang unabhängig voneinander und gleichzeitig *Karrer*, *Jucker* und *Schick*⁵⁸) sowie *Arens* und *van Dorp*³). Die erstgenannten Forscher stellten auch die entsprechende, vom α -Jonon sich ableitende Säure her.

Etwa zur selben Zeit wie die Vitamin A-Säure hergestellt wurde, gelang es *Isler*, *Huber*, *Ronco* und *Kofler*⁵⁰), den Vitamin A-Aether synthetisch zu gewinnen. Die Verbindung besitzt ein Absorptionsmaximum von 325—328 $m\mu$ und ist insofern von Interesse, als sie stark biologisch aktiv ist.

Der von *Oroshnik*⁹²) hergestellte Vitamin A-Methyläther besitzt ein Absorptionsmaximum von 312—315 $m\mu$ und dürfte nach der Vermutung von *Isler* und Mitarbeitern (l. c.) ein Isomeres des von ihnen hergestellten Methyläthers sein. Ferner

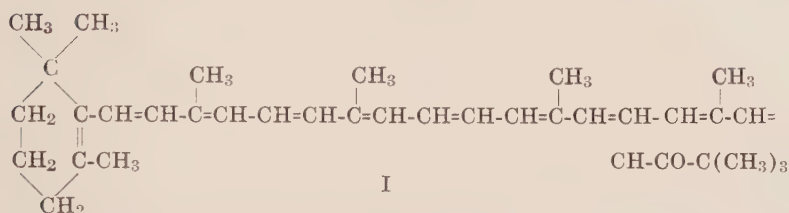
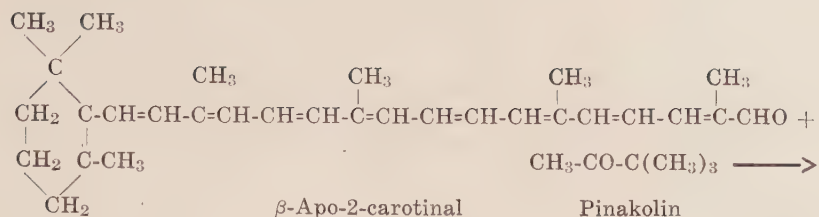
berichteten *Kipping* und *Wild*⁷⁴), dass ihnen der Aufbau des Vitamin A-Methyläthers, ausgehend von β -Jonon und dem Methyläther einer Seitenkette mit sieben C-Atomen, durch eine Kondensation mittels Lithium gelungen sei. Irgendwelche Angaben über die Zwischenprodukte sind aber nie veröffentlicht worden. Auch *Milas*⁹¹) hat die Darstellung unreiner Präparate des Vitamin A-Methyläthers beschrieben.

Arens und *van Dorp*³), welche die Synthese der Vitamin A-Säure bekanntgaben, konnten kurze Zeit darauf⁴) die Verwirklichung der Totalsynthese von Vitamin A melden. Obwohl die Konstitution dieses Vitamins seit längerer Zeit bekannt war^{60; 62; 63}), gelang dessen Synthese recht spät. Diese Tatsache lässt sich in erster Linie auf den stark ungesättigten Charakter des Vitamins A und dessen ausserordentliche Unbeständigkeit zurückführen, sodass sich auf diese Weise die Schwierigkeiten der Synthese erklären lassen.

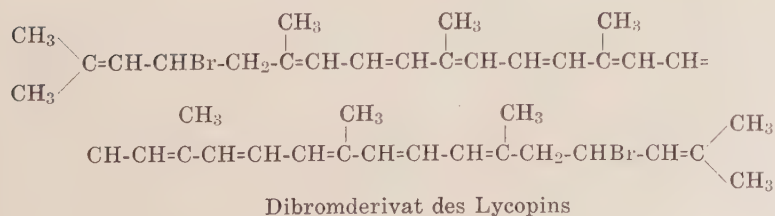
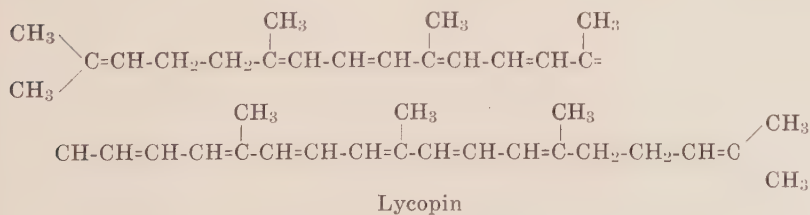
Die Synthese des Axerophthols nach *Arens* und *van Dorp* erfolgte nach demselben Aufbauprinzip, welches diese Autoren für die Synthese der Vitamin A-Säure wählten. Aus β -Jonon (C_{13}), γ -Bromcrotonsäureester und Zink erhielten sie die Kohlenstoffkette C_{17} , die durch Einwirkung von Lithiummethyl auf C_{18} erweitert wurde. Mit Hilfe von Aethoxyacetylenmagnesiumbromid⁴⁶) resultierte die Verbindung mit der Kohlenstoffkette C_{20} . Daraus erhielten die Autoren Vitamin A-Aldehyd, den sie durch Reduktion nach *Meerwein-Ponndorf* in Vitamin A überführten.

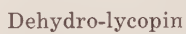
Dieser Synthesegang ist umso interessanter, als Vitamin A-Aldehyd als Zwischenprodukt auftritt. *Hawkins* und *Hunter*²⁷) haben diesen Aldehyd durch Oxydation von natürlichem Vitamin A erhalten und regenerierten ihn wiederum durch Reduktion nach *Meerwein-Ponndorf* zum Vitamin A.

In der neuesten Zeit konnten ferner *Isler* und Mitarbeiter⁵¹) Vitamin A totalsynthetisch herstellen. Sie wählten dabei denselben Weg, den sie früher für die Darstellung des Vitamin A-Methyläthers einschlugen⁵⁰). Die Synthese kann schematisch durch Aufbau der Kohlenstoffkette $C_{13} \rightarrow C_{14} \rightarrow C_{20}$ ausgedrückt werden, indem zuerst β -Jonon (C_{13}) durch Glycidester-synthese (Einwirkung von Chloressigester auf β -Jonon in An-



Die Untersuchungen über das Lycopin geben uns ein weiteres Beispiel einer Partialsynthese. Durch Einwirkung von 2 Mol Bromsuccinimid auf 1 Mol Lycopin gelang es *Karrer* und *Rutschmann*⁶⁶⁾, den Tomatenfarbstoff zu dehydrieren und in Dehydro-lycopin, ein Polyen mit 15 konjugierten Doppelbindungen überzuführen. Nach der Annahme dieser Autoren entsteht zunächst ein Dibromderivat, welches spontan 2 Mol Bromwasserstoff verliert und Dehydro-lycopin liefert. Die Abspaltung des Bromwasserstoffes scheint durch die Tendenz zur Ausbildung des durchgehenden konjugierten Systems erleichtert zu werden.



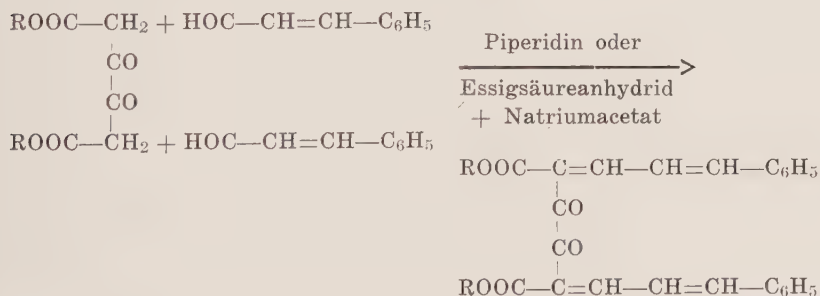


B. Eigene Untersuchungen auf dem Gebiete der Polyene

I. Theoretischer Teil

1. Synthese von Polyendiketonen

Im Zusammenhang mit Konstitutionsfragen bei natürlichen Carotinoiden schien es uns von Interesse, Polyendiketone kennen zu lernen, in denen die Diketongruppierung von dem System konjugierter Doppelbindungen eingeschlossen ist. Zuerst haben wir versucht, ausgehend von Ketipinsäureester, nach folgendem Schema zu den gewünschten Verbindungen zu gelangen:



Diese Versuche sind indessen nicht in der gewünschten Richtung verlaufen und wurden deshalb aufgegeben. Sodann wählten wir für die Herstellung der carotinoidähnlichen Polyendiketone die Kondensation von Diacetyl mit Polyenaldehyden⁵²). Deren Umsetzung verläuft glatt nach folgendem allgemeinen Schema:



Auf diese Weise erhielten wir nachstehende Verbindungen, welche sich von ungesättigten aromatischen Aldehyden ableiten:



Diketon I

Di-[*w*-phenyl-butadienyl]-diketon
durch Kondensation von Diacetyl
mit Zimtaldehyd



Diketon II

Di-[*w*-phenyl-hexatrienyl]-diketon
durch Kondensation von Diacetyl
mit Phenylpentadienal



Diketon III

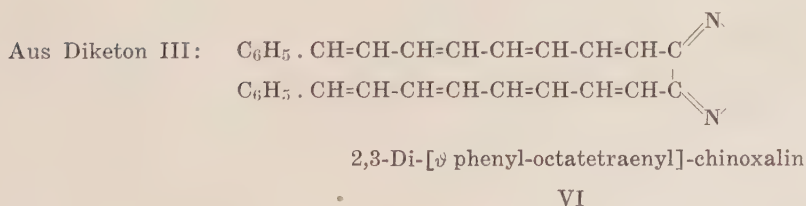
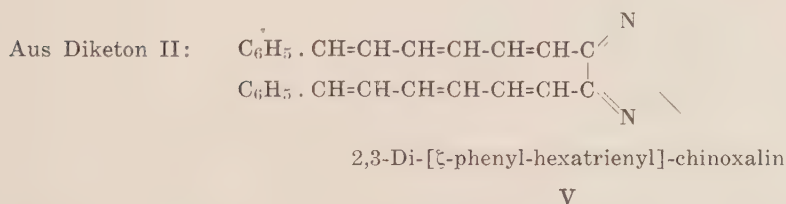
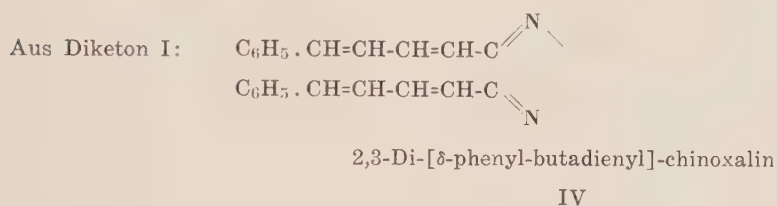
Di-[*w*-phenyl-octatetraenyl]-diketon
durch Kondensation von Diacetyl
mit Phenylheptatrienal

Diese drei Verbindungen sind gelbrote bis rotgelbe, gut kristallisierte und verhältnismässig beständige Substanzen. Mit verschiedenen Reagenzien geben sie interessante Färbungen, über die im experimentellen Teil dieser Arbeit zusammenfassend berichtet wird.

Im Zusammenhang mit diesen Kondensationen hat sich ferner eine interessante Beobachtung ergeben. Es hat sich nämlich gezeigt, dass Benzaldehyd mit Diacetyl in Gegenwart von Piperidin nicht oder nur sehr schwer in Umsatz gebracht werden kann, dass indessen die Reaktion zwischen Diacetyl und Phenylheptatrienal am leichtesten vor sich geht. Aus diesem Verhalten darf geschlossen werden, dass eine Aldehydgruppe mit der reaktionsfähigen Methylengruppierung des Diacetyls umso leichter in Umsatz tritt, je weiter sie vom aromatischen Ring-

system entfernt ist, das heisst, je mehr konjugierte Doppelbindungen zwischen ihr und dem Phenylrest vorhanden sind.

Die hergestellten Diketone können in analoger Weise wie andere 1,2-Diketone mit o-Phenylendiamin unter Bildung von Chinoxalinderivaten in Reaktion treten. Der entsprechende Umsatz wurde vor einigen Jahren von *Karrer* und *Loewe*⁵⁹⁾ mit Astacin durchgeführt, wodurch dessen Konstitution als β -Carotin-tetra-
keton, das je zwei benachbarte Ketogruppen besitzt, sichergestellt werden konnte. Mit unseren Diketonen I, II und III liessen sich folgende Derivate herstellen:



Die auf diese Weise hergestellten Chinoxalinverbindungen sind recht beständige, gut kristallisierte Substanzen von durchwegs hellerer Farbe als die zu ihrer Synthese verwendeten entsprechenden Diketone I, II und III.

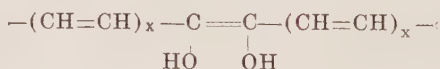
Dagegen sind einige weitere Kondensationsversuche von Diketon I mit Phenylhydrazin, sowie mit Anilin und mit Ketipinsäureester nicht im gewünschten Sinne verlaufen. In Ueberein-

stimmung mit dem negativen Ausfall dieser Versuche stehen die Untersuchungen an Polyencarbonylverbindungen von *Kuhn* und Mitarbeitern^{79: 80)}, in deren Verlauf gezeigt wurde, dass nicht alle Carbonylgruppen mit Carbonylreagenzien wie Hydroxylamin, Semicarbazid usw. in Reaktion treten. *Kuhn* und *Brockmann*^{77: 78)} stellten zum Beispiel fest, dass im β -Carotinon, einem Abbauprodukt des β -Carotins, von den vier Carbonylgruppen nur deren zwei mit Carbonylreagenzien zu erfassen sind, nämlich jene, welche mit dem System konjugierter Doppelbindungen nicht in Konjugation stehen. Diese Feststellung deckt sich mit unserem Befund. Ähnliche Beobachtungen konnten auch *Zechmeister* und *von Chohnoky*¹¹⁴⁾ bei der Untersuchung des natürlichen Carotinoids Capsanthin machen.

Von besonderem Interesse wären die Reduktionsprodukte VII bzw. VIII unserer Diketone, da bei ihnen schon eine weitgehende Annäherung an das Molekülsystem der natürlichen Carotinoide erreicht ist.



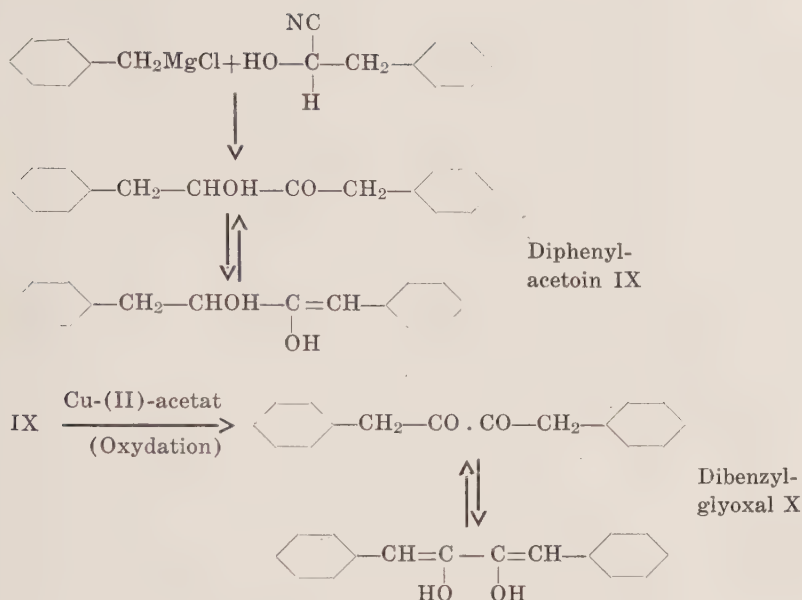
VII



VIII

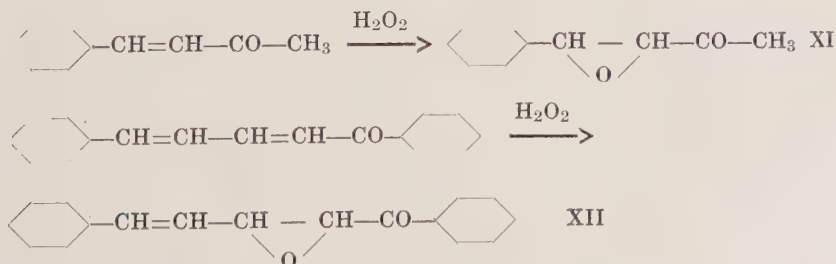
Weder nach der Reduktion mit Zink und Eisessig in Pyridin, noch bei der Reduktion nach *Meerwein-Ponndorf* liessen sich kristallisierte Reduktionsprodukte fassen. Auch die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Essigsäureanhydrid, welche die Acetylverbindung des Reduktionsproduktes VIII erwarten liess, konnte nicht verwirklicht werden.

Im Zusammenhang mit unseren Reduktionsversuchen sei auf eine neuere Untersuchung von *Ruggli* und *Zeller*⁹⁶⁾ hingewiesen, in deren Verlauf es den genannten Forschern gelang, ein 1,2-Diketon X herzustellen, wobei als Zwischenprodukt Diphenylacetoin IX erhalten wurde.



Die Enolformen beider Verbindungen, deren Anwesenheit die Autoren annehmen, haben mit den Verbindungen VII und VIII eine gewisse Aehnlichkeit.

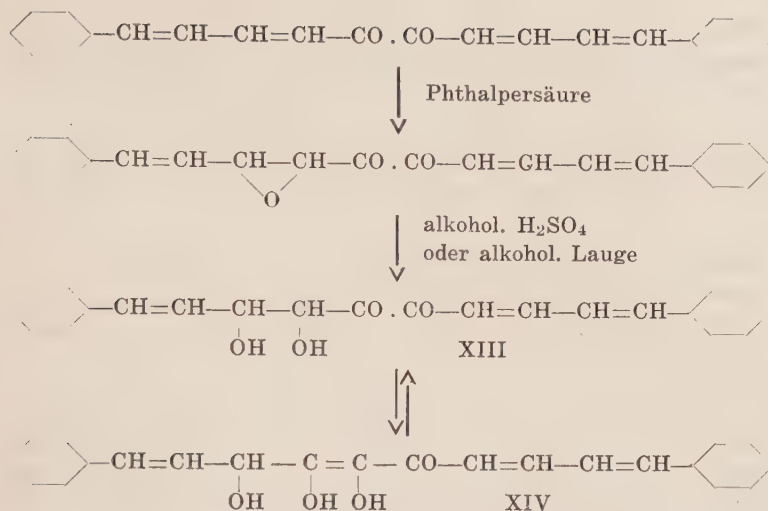
Vor längerer Zeit haben Weitz und Scheffer¹⁰⁸⁾ an zahlreichen Beispielen gezeigt, dass α , β -ungesättigte Ketone bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung in Oxidverbindungen umgewandelt werden. So erhielten zum Beispiel die genannten Forscher aus Benzalaceton das entsprechende [Benzalaceton]-oxyd XI und konnten aus Cinnamylidenacetophenon das Cinnamylidenacetophenonoxyd XII gewinnen:



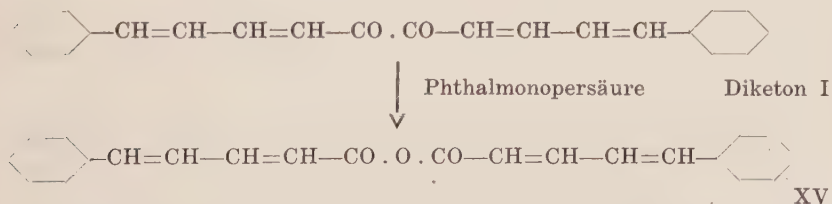
In Uebereinstimmung mit diesen Versuchen steht ferner der Befund von *Karrer* und *Stürzinger*⁷⁰⁾, dass Wasserstoffsuperoxyd bei der Einwirkung auf α - und β -Jonon die der Carbonylgruppe benachbarte Doppelbindung aufoxydiert.

Wir stellten uns nun zur Aufgabe, diese Oxydationsreaktion mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd an solchen Mono- und Diketonen vorzunehmen, deren Ketogruppe vom System konjugierter Doppelbindungen eingeschlossen ist. Als Vertreter der Monoketone wählten wir das Bis-[phenyl-pentadienal]-acetone. Wir erwarteten, dass die α,β -Doppelbindung oxydiert wird, mussten jedoch nach wiederholten Versuchen die Feststellung machen, dass diese Oxydation nicht eintritt. Aus verschiedenen Versuchen erhielten wir immer das unveränderte Ausgangsmaterial zurück. Auch die Oxydation dieser Verbindung mit Phthalmonopersäure, welche wir in Anlehnung an die Arbeiten von *Karrer* und *Jucker*^{55; 56; 57)} ausgeführt haben, führte nicht zum gewünschten Oxyd. In unserem Fall ist anzunehmen, dass eine von konjugierten Doppelbindungen eingeschlossene Ketogruppe einen anderen Einfluss auf die Oxydationsfähigkeit einer α,β -Doppelbindung ausübt, als eine Carbonylgruppe, bei der nur eine Valenz mit konjugierten Doppelbindungen verbunden ist.

Bei der Oxydation des Di-[*v*-phenyl-butadienyl]-diketons mit Phthalpersäure⁵³⁾ bildete sich unter starker Farbaufhellung eine gut kristallisierte, hellbräunlichgelbe Verbindung, die ein Atom Sauerstoff mehr enthielt als die Ausgangssubstanz und daher das erwartete Epoxyd zu sein schien. Die Hydrierung dieser Verbindung ergab ein angenehm riechendes, farbloses Öl, welches nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Ein interessantes Resultat war erst zu verzeichnen, als wir auf das Oxydationsprodukt verdünnte alkoholische Schwefelsäure oder alkoholische Lauge bei Zimmertemperatur einwirken liessen. Beim Vorliegen eines Epoxyds müsste bei dieser Behandlung ein Glykol XIII bzw. ein Triol XIV resultieren:



Das dabei erhaltene gut kristallisierte Produkt ergab das Vorliegen von δ -Phenyl-pentadiensäure-(2,4), $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—CH=CH—COOH}$, sodass unser Oxydationsprodukt des Diketons I mit der Formulierung eines Epoxyds nicht in Einklang zu bringen ist. Es ist naheliegend anzunehmen, dass bei der Behandlung des Di-[*w*-phenyl-butadienyl]-diketons mit Phthalmonopersäure ein Atom Sauerstoff unter Bildung des Anhydrids der δ -Phenyl-pentadiensäure-(2,4) XV zwischen die beiden Carbonylgruppen eingeschoben wird:



Eine Verbindung dieser Konstitution ist angeblich früher als Nebenprodukt erhalten worden²⁰⁾; sie kann aber nach der Beschreibung mit unserem Oxydationsprodukt nicht identisch sein; ihre Struktur ist übrigens durch keine Versuche bewiesen.

Sollte Formel XV für unser Oxydationsprodukt des Di-[*w*-phenyl-butadienyl]-diketons nicht zutreffen, so käme höchstens noch diejenige eines Peroxyds, etwa der Struktur XVI, in Fra-

$$\begin{array}{lcl}
 \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 & \longrightarrow & \\
 & & \text{Diketon I} \\
 \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}=\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 & \longrightarrow & \\
 & & \text{XVI}
 \end{array}$$


Im Bestreben, an einem zweiten Beispiel eines Diketons einen analogen Oxydationsverlauf mit Phthalpersäure durchzuführen, wählten wir Benzil. Wir erhielten jedoch dabei in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen von *Weitz* und *Scheffer*¹⁰⁸⁾ sowie von *Bösesen* und *Slooff*⁹⁾ Benzoesäure, sodass die Entscheidung über das Vorliegen der Anhydrid- oder der Peroxydbindung auf diese Weise nicht getroffen werden konnte.

Erst vor kurzer Zeit haben *Karrer* und *Schneider*⁶⁸⁾ ein Beispiel gefunden, bei dem der Oxydationsverlauf ein ähnlicher ist wie die Oxydation unseres Diketons mit Perphthalsäure. Bei der Oxydation von o-Naphthochinon mit Peressigsäure gelangten *Böeseken* und *Slooff*¹⁰⁾ zur Allo-zimt-o-carbonsäure. *Karrer* und *Schneider* (l. c.) konnten jedoch als primäres Produkt dieser Reaktion Allo-zimt-o-carbonsäure-anhydrid isolieren, wobei sie als Oxydationsmittel Perbenzoesäure gebrauchten. Als Nebenprodukt beobachteten *Karrer* und *Schneider* ein Peroxyd des o-Naphthochinons, das nach Ansicht dieser Autoren möglicherweise als Zwischenstufe bei der Oxydation auftritt. Nach diesen Befunden kommt die peroxydische Struktur für unser Reaktionsprodukt, das wir bei der Oxydation von Di-[ω -phe-

nyl-butadienyl]-diketon erhalten haben, nicht in Frage. Die schon oben erwähnten Eigenschaften unseres Oxydationsproduktes, unterstützt durch die Resultate von *Karrer* und *Schneider*, lassen sich mit der Anhydridform am besten in Einklang bringen.

2. Spektrales Verhalten der hergestellten Polyendiketone

Quantitative Absorptionsmessungen können bei der Konstitutionsaufklärung eine wertvolle Hilfe leisten und zur Unterstützung und Ergänzung der chemischen Methoden dienen. Man stützt sich dabei auf eine empirische Regel, dass ähnlich gebaute Verbindungen Absorptionsspektren aufweisen, die in ihrer Form ähnlich verlaufen. Erfahrungsgemäss hängt die Farbigkeit einer Verbindung mit deren ungesättigtem Charakter zusammen. Das Vorkommen von Doppelbindungen im Molekül lässt mit Bestimmtheit optische Absorptionsfähigkeit vorausagen.

Die gesetzmässige Farbvertiefung, die an den Diphenylpolyenen bei steigender Anzahl konjugierter Aethylenbindungen mit blossen Auge zu erkennen ist, wird auch an unseren Diphenylpolyendiketonen I, II und III beobachtet. Eine gleiche Progression mit Verlängerung der Kette findet sozusagen bei allen homologen Reihen der Polyene statt; sie ist auch bei den natürlichen Carotinoiden zu erkennen.

Die von *Smakula*⁹⁸⁾ an Polyensäuren und Diphenylpolyenen gemachte Beobachtung, wonach die Absorptionsbanden um so mehr nach längeren Wellen verschoben werden, je höher der Schmelzpunkt einer Verbindung der homologen Reihe ist, trifft ebenfalls bei unseren Diphenylpolyendiketonen zu. Bei Carotinoiden tritt diese Gesetzmässigkeit nicht hervor, da diese Pigmente keiner homologen Reihe angehören.

In den Absorptionsspektren unserer Diketone (in Chloroformlösung aufgenommen; vgl. experimenteller Teil Seite 74, Abbildungen 1—3) weisen die stärksten Absorptionsbanden mit dem höchsten Extinktionskoeffizienten folgende Absorptionsmaxima auf:

Di-[<i>w</i> -phenyl-butadienyl]-diketon	375 m μ	log K 4,62
Di-[<i>w</i> -phenyl-hexatrienyl]-diketon	412 m μ	log K 4,75
Di-[<i>w</i> -phenyl-octatetraenyl]-diketon	439 m μ	log K 4,88

Die Absorptionskurven lassen ausserdem im kürzerwelligen und längerwelligen Gebiet je eine schwache Ausbuchtung erkennen. Sie sind von den Spektren der Carotinoide und der Phenylpolyene verschieden. Bei den letzteren sind die Banden zum Beispiel in mehrere Teilbanden aufgespalten. Das Fehlen der Bandenstruktur bei Verbindungen mit CO-Gruppen erklärt sich nach *Smakula* (l. c.) durch den Einfluss des Lösungsmittels, der sich besonders stark bei Verbindungen mit CO-Gruppen äussert. Allerdings soll auch bei Verbindungen mit CO-Gruppen — beispielsweise eine Lösung von Decatetraensäure — durch starke Abkühlung derselben eine Aufspaltung der Bande eintreten, wie dies an Diphenylpolyenen und Carotinoiden bei Zimmertemperatur festgestellt wurde.

Die spektralen Aufnahmen zeigen ferner, dass gegenüber dem Absorptionsmaximum von Diketon I dasjenige von II um 37 m μ verschoben ist, während zwischen denjenigen von II und III eine Differenz von 27 m μ liegt. Eine neu hinzutretende Doppelbindung verursacht somit in diesen Polyendiketonen eine Verschiebung des Absorptionsmaximums von nur 14—18 m μ , während ihr Einfluss in der Carotinreihe und bei den Diphenylpolyenen etwa 20 m μ ist.

Auch der Einfluss der beiden Carbonylgruppen auf die Lage der Absorptionsmaxima scheint in unseren drei Diketonen nicht normal zu sein. Die Absorptionsmaxima des Diphenyl-dodeca-hexaens (in Benzol) liegen bei 445 m μ und 420 m μ , diejenigen des Diphenyl-tetradeca-heptaens bei 465 m μ und 435 m μ *). Selbst wenn man die Hauptabsorptionsmaxima des Di-[*w*-phenyl-hexatrienyl]-diketons und des Di-[*w*-phenyl-octatetraenyl]-diketons mit den kürzerwelligen Banden der beiden genannten Diphenylpolyene vergleicht, liegen sie noch kürzerwellig als diejenigen der Diphenylpolyene mit gleicher Zahl von Aethyldoppelbindungen. Der Einfluss der beiden Carbonyl-

*) Vgl. Tabelle der Absorptionsbanden, Seite 71.

gruppen in den beiden Diketonen entspricht daher keineswegs den Erwartungen. Es scheint vielmehr, dass durch ihre Einschaltung zwischen das System konjugierter Äthyldoppelbindungen die Absorption nach dem kürzerwelligen Gebiet verschoben worden ist.

Weiter fällt auf, dass die Wirkung des zweiten im Di-[*w*-phenyl-octatetraenyl]-diketon vorhandenen Phenylrestes im Absorptionsspektrum dieser Substanz sich nicht nachweisen lässt. Zu dieser Schlussfolgerung führt der Vergleich der Absorptionsspektren von Di-[*w*-methyl-octatetraenyl]-diketon und von Di-[*w*-phenyl-octatetraenyl]-diketon*). Das Maximum der Absorptionsbande liegt bei ersterem in Chloroform bei 408 $m\mu$, bei letzterem bei 439 $m\mu$. Die Differenz von 30 $m\mu$ entspricht dem Wellenbereich, um den bei Polyenen eine Phenylgruppe die Absorption verschiebt. Auch der Vergleich der Absorptionsspektren von Di-[*w*-methyl-octatetraenyl]-diketon und [*w*-Methyl-octatetraenyl]-methyl-diketon*) ergibt ein ähnliches Ergebnis. Das Absorptionsmaximum der ersten Verbindung liegt nur ca. 18—20 $m\mu$ längerwellig als dasjenige der zweiten Verbindung (408 bzw. 390 $m\mu$). Hier sieht es demnach so aus, als ob das zweite Chromophor konjugierter Äthylenbindungen nur geringen Einfluss auf die Farbe dieser Verbindungen ausübt.

Werden noch zum Vergleich der spektralen Eigenschaften die unseren Diketonen entsprechenden Monoketone*) beigezogen, so ergibt sich, dass der chromophore Einfluss der zweiten Carbonylgruppe sehr gering ist, da die Absorptionsmaxima der Diketone sowie diejenigen der entsprechenden Monoketone praktisch dieselben Werte aufweisen. Ähnliche Beobachtungen sind früher in anderen Verbindungsgruppen gemacht worden, beispielsweise bei den Paaren Carotinon-Semicarotinon⁷⁸⁾ und Fumarsäure - Crotonsäure⁹⁸⁾, die — trotz verschiedener Zahl von Ketogruppen — sozusagen dieselben Absorptionsmaxima besitzen. Nur die Extinktionskoeffizienten sind bei den Diketonen etwas höher als bei den Monoketonen. Auch bei den von Karrer und Mitarbeitern synthetisierten Di-[*w*-furyl-polyen]-diketonen bzw. Monoketonen*) liegen die Absorptions-

*) Vgl. Tabelle der Absorptionsbanden, Seite 71.

maxima der Diketone nur ca. 10 $m\mu$ längerwellig als diejenigen der entsprechenden Monoketone.

Aus all diesen Betrachtungen kann man erkennen, dass die Di- $[w$ -phenyl-polyen]-diketone Lichtabsorptionsverhältnisse aufweisen, die mit denjenigen der Diphenylpolyene und Carotinoide nicht unmittelbar vergleichbar sind.

Vergleicht man schliesslich die Lichtabsorption der Di- $[w$ -phenyl-polyen]-diketone I und II mit denjenigen der entsprechenden Di- $[w$ -furyl-polyen]-diketone*), so lässt sich feststellen, dass die Furangruppen in diesen Verbindungen bedeutend stärkere chromophore Wirkung als die Phenylreste zeigen, indem die Absorptionsmaxima der erwähnten Furyldiketone gegenüber jenen der Diphenyldiketone I und II um 45 bzw. 23 $m\mu$ nach längeren Wellenlängen verschoben sind. Zum gleichen Ergebnis gelangt man beim Vergleich der Absorptionsmaxima entsprechender Verbindungen in den homologen Reihen der w -Phenylpolyen- und w -Furylpolyencarbonsäuren. Die Vertreter der Furylreihe sind auch hier tiefer gefärbt als die entsprechenden Carbonsäuren der Phenylreihe*).

Abschliessend sei noch auf das spektrographisch ermittelte Absorptionsspektrum des Anhydrids der δ -Phenyl-pentadiensäure-(2,4) [XV] hingewiesen. Hier ist zu bemerken, dass der Eintritt eines Sauerstoffatoms zwischen beide CO-Gruppen des Di- $[w$ -butadienyl]-diketons eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kürzeren Wellen um ca. 45 $m\mu$ zur Folge hat.

*) Vgl. Tabelle der Absorptionsbanden, Seite 71.

3. Tabelle der Absorptionsbanden

$\frac{n_D^{20}}{d_4^{20}}$ Zahl	Verbindung	Lösungs- mittel	Laged. Absorptions- banden: (λ in $m\mu$)	Lit.	Verbindung	Lösungs- mittel	Lage d. Absorptions- banden: (λ in $m\mu$)	Lit.
2	Phenylpentadiensäure	Alkohol	308	98	Furylpentadiensäure	Alkohol	330	98
3	Phenylheptatriensäure	Alkohol	340	98	Furylheptatriensäure	Alkohol	373	98
6	Diphenyl-dodeca-hexaen	Benzol	445	(377)				
7	Diphenyl-tetradeca-heptaen	Benzol	465	(400)				
4	Dicinnamalacetone	Alkohol	435	(413)				
			373	94	1,9-[Bis- α -furyl]-5-oxo- nonatetraen-(1,3,6,8)	Chloroform	410	53
6	Bis-[5-phenyl-pentadienal]- acetone	Alkohol	412	94	1,13-[Bis- α -furyl]-7- oxo-trideca-hexaen- (1,3,5,8,10,12)	Chloroform	426	53
4	Di-[ω -phenyl-butadienyl]- diketon	Chloroform	375	52	1,10-[Bis- α -furyl]-5,6- dioxo-decatetraen- (1,3,7,9)	Chloroform	420	53
6	Di-[ω -phenyl-hexatrienyl]- diketon	Chloroform	412	52	1,14-[Bis- α -furyl]-7,8- dioxo-tetra-decahexaen- (1,3,5,9,11,13)	Chloroform	435	53
8	Di-[ω -phenyl-octatetraenyl]- diketon	Chloroform	439	52				
8	Di-[ω -methyl-octatetraenyl]- diketon	Chloroform	408	64				
4	[ω -Methyl-octatetraenyl]- methyl-diketon	Chloroform	390	64				

II. Experimenteller Teil*)

*Di-[*w*-phenyl-butadienyl]-diketon (I)*

1,5 g Diacetyl und 4,6 g frisch destillierter Zimtaldehyd werden in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst und die Mischung nach Zusatz von 2—3 Tropfen Piperidin stehen gelassen. Die zunächst hellgelbe Lösung wird allmählich orange, trübt sich nach 1—2 Stunden und erstarrt schliesslich zu einem Brei orangefarbiger Kristalle. Diese nutschts man ab, wäscht sie mit etwas Alkohol und kristallisiert sie aus demselben Lösungsmittel um. Das so dargestellte Di-[*w*-phenyl-butadienyl]-diketon bildet goldgelbe, glänzende Blättchen vom Smp. 188,5—189° (unkorr.). Ausbeute: ca. 25 % der Theorie.

C ₂₂ H ₁₈ O ₂	Ber.	C	84,07	H	5,73 %
	Gef.	C	83,79	H	6,03 %

Trägt man die Verbindung in eine gesättigte Lösung von Antimontrichlorid in Chloroform ein, so färbt sich diese zuerst bräunlich-grün, um nach kurzer Zeit braun zu werden. Schwefelsäure löst das Diketon mit bräunlich-violetter Farbe, die nach einigem Stehen rot wird. Arsentrichlorid erzeugt in der Chloroformlösung des Diketons gelbe Färbung.

*Di-[*w*-phenyl-hexatrienyl]-diketon (II)*

4 g Diacetyl und 15 g Phenyl-pentadienol⁸⁵⁾ wurden in 40 ccm Alkohol gelöst, mit 2-3 Tropfen Piperidin versetzt und 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Lösung nimmt orange Farbe an und erstarrt schliesslich zum Kristallbrei. Die Kristalle werden abgenutscht, mit Alkohol gewaschen und zweimal aus Benzol umkristallisiert. Smp. 197° (unkorr.) Ausbeute: 3 g.

*) Vgl. P. Karrer, Ch. Cochand, Helv. 28, 1181 (1945); P. Karrer, Ch. Cochand, N. Neuss, Helv. 29, 1836 (1946).

$C_{26}H_{22}O_2$	Ber.	C	85,27	H	6,05 %
	Gef.	C	85,07	H	5,92 %

Lösungsfarbe des Diketons in Antimontrichlorid-Chloroformlösung: grünblau; in konzentrierter Schwefelsäure: dunkelbraun-violett. Farbreaktion mit Arsentrichlorid in Chloroform: braunrot, nach einiger Zeit violettrot.

*Di-[*w*-phenyl-octatetraenyl]-diketon (III)*

30 g Phenyl-heptatrienal⁸⁶) und 7 g Diacetyl werden in der hierfür erforderlichen Menge einer aus Aether und absolutem Alkohol bestehenden Mischung gelöst und 8—10 Tropfen Piperidin zugesetzt. Nach eintägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur ist die braunrot gewordene Lösung zum Kristallbrei erstarrt. Die Kristalle werden abgenutscht, mit Alkohol und Aether gewaschen und aus Toluol umkristallisiert. Smp. des Di-[*w*-phenyl-octatetraenyl]-diketons: 201—202° (unkorr.). Ausbeute: 1,9 g.

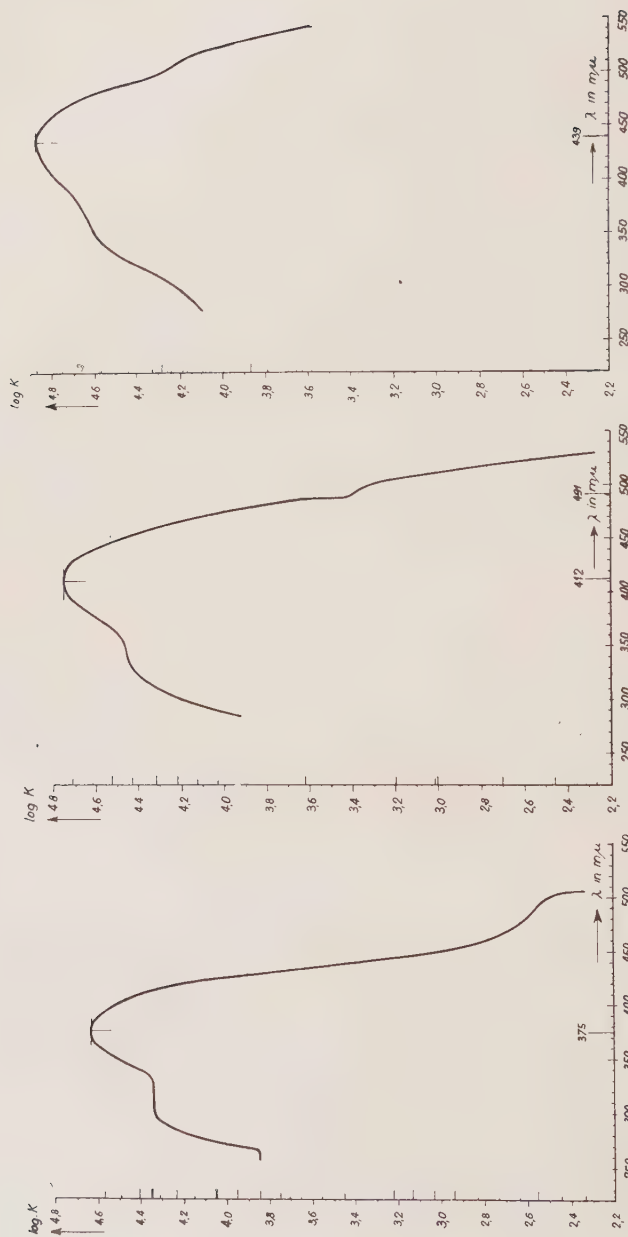
$C_{30}H_{26}O_2$	Ber.	C	86,08	H	6,27 %
	Gef.	C	85,88	H	6,41 %

Lösungsfarbe des Diketons in Antimontrichlorid-Chloroformlösung: blau; in konzentrierter Schwefelsäure: violett; in Arsentrichlorid-Chloroformlösung: bräunlich-grün, nach kurzer Zeit blaugrün.

Kondensation der Diketone I, II und III mit o-Phenylendiamin

Je 0,5 g der Diketone I, II oder III wurden in heissem Benzol gelöst, wozu im ersten Fall 80 ccm, im zweiten 150 ccm und im dritten 650 ccm notwendig waren. Dazu gab man die in 40—50 ccm absolutem Alkohol gelöste Menge o-Phenylendiamin, die pro Mol Diketon ca. 1½—2 Mol Diamin entsprach (0,26 bzw. 0,22 bzw. 0,20 g), ferner 0,5 ccm Eisessig, und erhitzte das Reaktionsgemisch 1—3 Stunden auf dem Wasserbad.

Hierauf wurde das Lösungsmittel im Vakuum zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen und umkristallisiert.



Absorptionspektrum des
Di-[ω-phenyloctetraenyl]-diketons

Absorptionspektrum des
Di-[ω-phenylhexatrienyl]-diketons

Absorptionspektrum des
Di-[ω-phenylbutadienyl]-diketons

2,3-Di-[δ -phenyl-butadienyl]-chinoxalin (Formel IV)

haben wir zuerst aus Ligroin, hierauf aus einer Mischung von Benzol-Alkohol und schliesslich aus wenig Benzol umkristallisiert. Es bildet feine, zitronengelbe Nadeln, die bei 202—203° (unkorr.) schmelzen. Ausbeute: 0,3 g.

Die alkoholische Lösung fluoresziert bei Tageslicht deutlich grüngelb, unter der Quarzlampe stark grüngelb. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure: olivgrün.

$C_{28}H_{22}N_2$	Ber. C 87,00	H 5,74	N 7,26 %
	Gef. C 86,98	H 5,64	N 7,25 %

2,3-Di-[ζ -phenyl-hexatrienyl]-chinoxalin (Formel V)

wurde mehrmals aus Benzol umkristallisiert und schmolz dann bei 162—163° (unkorr.); taucht man das Schmelzpunktsröhrchen in das auf ca. 155° vorgeheizte Bad ein, so wird der Schmelzpunkt erst bei 171—172° (unkorr.) beobachtet.

Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Toluol, schwer in Alkohol und Ligroin. Die Lösungen fluoreszieren unter der Quarzlampe grüngelb. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit olivgrüner Farbe.

$C_{32}H_{26}N_2$	Ber. C 87,64	H 5,98	N 6,38 %
	Gef. C 87,26	H 6,06	N 6,28 %

Das aus dem Diketon III entsprechend gebildete Chinoxalin-derivat (Formel VI) ergab nach der chromatographischen Reinigung und nachfolgender Umkristallisation aus Benzol-Petroläther einen Stickstoffgehalt von 5,90 % (Ber. für $C_{36}H_{30}N_2$: N 5,71 %).

*Kondensation von Phenylhydrazin
mit Di-[ω -phenyl-butadienyl]-diketon (I)*

0,2 g Di-[ω -phenyl-butadienyl]-diketon und 0,15 g frisch destilliertes Phenylhydrazin wurden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und nach Zusatz von 1,5—2 ccm Eisessig während zwei Stunden auf dem Wasserbad zum gelinden Sieden erhitzt

(Farbumschlag von orange nach rotbraun). Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels versetzten wir den Rückstand mit Wasser; es fiel dabei ein braungelber Niederschlag aus, der in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich ist.

Sowohl der aus Petroläther als auch der aus Methanol-Wasser mehrmals umkristallisierte braungelbe Niederschlag ergab braungraue, undefinierte Kristallisate.

*Kondensation von Anilin mit
Di-[*w*-phenyl-butadienyl]-diketon (I)*

Eine Mischung von 2 g Diketon (in ca. 90 ccm absolutem Benzol gelöst) und 1,2 g frisch destilliertem Anilin wurde am Rückflusskühler — unter Ausschluss von Feuchtigkeit — zwei bis drei Stunden im Oelbad zum Sieden erhitzt. Nach einigen Minuten schlug die Farbe von rotgelb nach braungelb um, wobei beim Erkalten gelborange Blättchen auskristallisierten, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol einen Schmelzpunkt von 189° zeigten. Die Mischprobe mit reinem Diketon ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die im Vakuum eingedampfte Mutterlauge lieferte einen rotbraunen, schmierigen Rückstand, der mehrmals mit Petroläther gewaschen und alsdann aus Benzol-Alkohol umkristallisiert wurde. Dabei schied sich eine braunschwarze, amorphe Masse aus, die trotz nochmaliger Umkristallisation gleichwohl nicht kristallin erhalten werden konnte.

*Kondensation von Ketipinsäureester mit
Di-[*w*-phenyl-butadienyl]-diketon (I)*

0,1 g Ketipinsäureester und 0,14 g des Diketons wurden mit 20 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid versetzt und unter Zusatz von 0,2 g wasserfreiem Natriumacetat eine Stunde im Oelbad unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels resultierte ein braunschwarzes Oel, welches nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol silbergraue Blättchen ergab. Diese waren mit dem Ausgangsprodukt (Ketipinsäureester) identisch. Die eingeengte Mutterlauge hinterliess einen schmierigen, braunschwarzen Rückstand.

Darstellung von Ketipinsäureester

Bei der Herstellung dieses Esters nach den bekannten Literaturangaben ^{23; 24; 109}) erhielten wir in bezug auf die Ausbeute unbefriedigende Resultate. Auf Grund der gesammelten Erfahrungen haben wir Ketipinsäureester — unter Berücksichtigung der Vorschrift von *Franzen* und *Schmitt* (I. c.) — nach folgendem Verfahren in relativ guter Ausbeute erhalten:

13 g Natrium wurden in Drahtform in einen Rundkolben gepresst, der 150 g trockenen Aether enthielt, um die Oxydation des Natriums zu verhindern und um die Ester in besseren Kontakt zu bringen. Hierauf lässt man 20 g Oxalsäureester (über Calciumchlorid getrocknet und eventuell destilliert) zufließen. Der Kolben wird mit einem Rückflusskühler versehen. Zwecks Befreiung von Alkohol und Wasser wird der zu verwendende Essigester über gekörntem Calciumchlorid stehen gelassen. Die abfiltrierte Flüssigkeit wird kurz vor Gebrauch über wenig Calciumchlorid auf dem Wasserbad abdestilliert. Um die Reaktion zu beschleunigen (da andernfalls allmählich Wasserstoffentwicklung und gelindes Sieden eintritt), werden die ersten 10 ccm Essigester unter stetem Schütteln tropfenweise, jedoch in rascher Folge beigelegt. Zur Vermeidung einer allzu heftigen Reaktion wird die restliche Menge des Essigesters langsam, aber unter Wahrung der Reaktion beigegeben. Sollte sich der Verlauf der Reaktion trotzdem heftig gestalten, so ist eine kurze Abkühlung mit Wasser erforderlich.

Nach Eintragung des Essigesters (26 g) wird das Reaktionsgemisch unter häufigem Schütteln bis zur vollständigen Auflösung des Natriums erwärmt, wobei das Wasserbad auf einer Temperatur von 30—35° gehalten wird. Dieser Vorgang nimmt zirka 10 Stunden in Anspruch. Der Kolbeninhalt färbt sich dunkel und setzt einen schwarzen Schlamm ab. Das Reaktionsprodukt wird während 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und unbeschadet der kleinen Natriumreste wie folgt aufgearbeitet:

In einen mit Rührwerk versehenen Filtrierstutzen wird 2n-Schwefelsäure in geringem Ueberschuss gebracht (berechnet auf die zur Reaktion angewandte Natriummenge). Der Filtrier-

stutzen befindet sich in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung. Zur Schwefelsäure wird unter stetem Rühren der schwarzbraune Kolbeninhalt, welcher ebenfalls gut gekühlt ist, zugegeben. Damit wird die sofortige Bildung zweier leicht trennbarer Schichten erreicht. Alsdann wird die wässrige Schicht von der Aetherschicht getrennt und solange mit Aether ausgeschüttelt, bis eine kleine Probe des Aetherausuges nach Abdampfen keinen Rückstand von Ketipinsäureester hinterlässt. Ist ein zu grosser Ueberschuss an verdünnter Schwefelsäure benutzt worden, so wird der Aetherauszug in der Kälte mit einer kalt gesättigten Bicarbonatlösung solange durchgeschüttelt, bis er nahezu neutral reagiert. Die vereinigten Aetherauszüge haben wir alsdann mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und den Aether bis zur beginnenden Ausscheidung des Ketipinsäureesters im Vakuum — unter Vermeiden jeglicher Erwärmung — abdestilliert. Die gesättigte Lösung wird in flachen Schalen der langsamen Kristallisation überlassen.

Die Kristalle lassen sich vom anhaftenden Oel durch Absaugen befreien und mittelst kaltem Alkohol auswaschen. Durch zweimalige Umkristallisation aus absolutem Alkohol wird der noch etwas gelb gefärbte Ester völlig farblos. Er wird im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

*Reduktionsversuch von Di-[*w*-phenyl-butadienyl]-diketon (I)
mit Eisessig und Zinkstaub in Pyridinlösung*

Nach der Vorschrift von Kuhn und Winterstein⁸⁸⁾ wurden 0,53 g Di-[*w*-phenyl-butadienyl]-diketon in 20 ccm Pyridin von 50° gelöst, die Lösung mit 1,33 g Zinkstaub und 0,26 ccm Eisessig unter gutem Schütteln versetzt. Die Farbe schlug dabei nach wenigen Sekunden von gelborange über grüngelb nach rotbraun um. Nach 45 Sekunden wurde rasch abgenutscht, die Pyridinlösung im Vakuum zur Trockene eingedampft und die zurückbleibende Masse alsdann dreimal mit lauwarmem Wasser gewaschen. Der Rückstand — aus Aethanol umgelöst — ergab eine weiss-graue, amorphe Substanz, welche sich nicht kristallisieren liess. Auch die Abänderung der Versuchsbedingungen (Reduktionstemperatur 45° und Reaktionsdauer 40 Sekunden) führte nicht zu einer kristallisierten Substanz.

*Reduktionsversuch von Di-[*w*-phenyl-butadienyl]-
diketon (I) nach Meerwein und Ponndorf*

In einer geeigneten Schliffapparatur, die mit einem Widmeraufsatz und einem absteigenden Kühler versehen war, erwärmte man 1 g des Diketons mit 20 ccm absolutem Isopropylalkohol, 10 ccm absolutem Benzol und 5,19 g frisch destilliertem Aluminiumisopropylat — unter Ausschluss von Feuchtigkeit — zwei Stunden zum Sieden. Die Temperatur des Oelbades (110°) wurde so gewählt, dass nach dieser Zeit etwa 15—20 ccm abdestilliert waren. Im Destillat liess sich Aceton durch die Jodoformprobe nachweisen.

Alsdann entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum, versetzte unter Kühlung zunächst mit Wasser und dann mit der zur Lösung des entstandenen Aluminiumhydroxyds nötigen Menge Eisessig. Schliesslich wurde die wässrige Schicht ausgeäthert und der Aetherauszug mit Wasser gut gewaschen. Nach Entfernung des Wassers durch Natriumsulfat wurde bis zur Trockene eingengt. Das erhaltene braunrote Reaktionsprodukt ist — ausser in Petroläther und Ligroin — in allen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich; es fiel nach mehrfachem Umlösen aus Ligroin immer wieder als amorphe Masse aus.

Da ein uneinheitliches Produkt vorzuliegen scheint, wurde ein Reinigungsversuch durch Chromatographie mit Aluminiumoxyd als Adsorbens vorgenommen. Das Reaktionsprodukt, in 20 ccm Benzol gelöst, kam in eine zuvor mit ca. 30 ccm des Lösungsmittels vorgewaschene Säule zur Adsorption (Länge 25 cm, Durchmesser 1,5 cm). Dabei liessen sich zwei Zonen erkennen:

- a) obere Zone: 1 cm lang, graubraun
- b) untere Zone: $\frac{1}{2}$ cm lang, gelbbraun.

Die Säule wurde in zwei Teile getrennt und die untere Schicht mit Benzol-Methanol (1:10) eluiert. Der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende bräunlich-gelbe Niederschlag konnte nach der Umkristallisation nicht kristallin erhalten werden.

*Reduktionsversuch von Di-[w-phenyl-butadienyl]-diketon (I)
mit Essigsäureanhydrid, Eisessig und Zinkstaub*

0,1 g Diketon wurde in der erforderlichen Menge Essigsäureanhydrid gelöst und mit 0,3 g Eisessig versetzt. Bei einer Temperatur von 30—40° trug man 0,2 g Zinkstaub ein und erhitzte schliesslich die Reaktionslösung $\frac{1}{4}$ Stunde im Oelbad zum Sieden. Die Lösung färbte sich bald rotbraun. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde die Reaktionsmasse mit Wasser gut ausgewaschen. Es verblieb ein braun-rotgelbes, schmieriges Reaktionsprodukt, welches bei zweimaliger Umkristallisation aus Aethanol eine orange-gelbe Kristallfraktion vom Smp. 186—187° lieferte und sich somit als Ausgangsmaterial erwies.

Nach Aufarbeitung der Mutterlauge erhielten wir kein einheitliches Produkt.

*Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf
Di-[w-phenyl-butadienyl]-diketon (I)*

Aus 0,04 g trockenen Magnesiumspänen, 1 ccm frisch destilliertem Methyljodid und 5 ccm absolutem Aether bereiteten wir eine Grignardlösung.

Unter Eiskühlung wurden 0,2 g Diketon, in 40 ccm Benzol gelöst, zu zwei Molen der Grignardlösung tropfenweise zugegeben. Der Farbton der Lösung schlug momentan von gelb nach violettschwarz um. Anschliessend kochte man noch 30 Minuten lang am Rückflusskühler, wobei die Reaktionslösung eine rotbraune bis gelbe Farbe annahm. Nach dem Zersetzen mit Eis und Eisessig (1:1) dampfte man die gewaschene und getrocknete Aether-Benzollösung ein. Als Rückstand verblieb ein braunrotes Oel, welches nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aethanol den Smp. 184° aufwies. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial ergab keine Depression; es scheint demzufolge verunreinigtes Ausgangsprodukt vorzuliegen. Zahlreiche weitere Versuche, in denen die Mengen der Grignardschen Verbindung variiert wurden, blieben ebenfalls erfolglos.

*Oxydation von Bis-[phenyl-pentadienal]-aceton
mit Wasserstoffsuperoxyd*

Entsprechend den Angaben von Weitz und Scheffer¹⁰⁸) wurden 0,55 g des Ketons in 150 ccm Pyridin gelöst und mit 0,4 ccm 15-prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung und 0,4 ccm 4n-Natronlauge versetzt. Die Temperatur wird durch Kühlung unter 40° gehalten.

Nach ca. 15 Minuten versetzte man mit Wasser, wobei sich ein flockiger, hellgelber Niederschlag abschied. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und schliesslich aus Benzol umkristallisiert. Die erhaltenen gelben Kristallblättchen konnten als Ausgangsprodukt identifiziert werden.

*Oxydation von Bis-[phenyl-pentadienal]-aceton
mit Monoperphthalsäure*

0,2 g des Ketons wurden in 50 ccm trockenem Chloroform gelöst und mit 6 ccm Phthalpersäure-Aetherlösung versetzt, die — auf ein Mol Monoketon berechnet — zwei Atome aktiven Sauerstoff enthielten. Dieser Ansatz blieb zehn Tage bei Raumtemperatur im Dunkeln stehen. Hierauf schüttelte man wiederholt mit einer wässrigen Lösung von Natriumbicarbonat aus, wusch mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, trocknete und verdampfte das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand ergab bei der fraktionierten Kristallisation aus Benzol als schwerstlösliche Kristallfraktion Ausgangsmaterial und aus den letzten Mutterlaugen, wie Analyse und Schmelzpunkt zeigten, kein einheitliches Produkt:

$C_{25}H_{22}O_2$	Ber.	C	84,70	H	6,28 %
	Gef.	C	87,80	H	6,42 %

Darstellung von Bis-[phenyl-pentadienal]-aceton

Bei der Herstellung dieser Verbindung nach Alexa¹⁾ wird als Kondensationsmittel Natriumäthylat angewendet. Dabei entstehen in grösserer Menge harzige Produkte, die ein mehrfaches Umkristallisieren erfordern.

Wir haben dieses Monoketon in reinerer Form nach folgendem einfacheren Verfahren erhalten: 6 g Phenylpentadienal (2 Mol) und 1,2 g frisch destilliertes Aceton (1 Mol) wurden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit 5 bis 6 Tropfen Piperidin versetzt und für die Dauer von 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es scheiden sich schöne, goldglänzende Kristallschuppen aus. Das Filtrat wird noch eine Stunde bei 60 bis 70° auf dem Wasserbade erhitzt. Das dabei noch ausfallende Reaktionsprodukt wird, zusammen mit der ursprünglich gewonnenen Substanz, mit kaltem Alkohol gewaschen, getrocknet und zweimal aus Benzol umkristallisiert. Auf diese Weise erhält man goldglänzende Kristallschuppen, welche bei 191—192° (unkorr.) schmelzen. Lit. Smp. 189—190°.

*Oxydation von Di-[*o*-phenyl-butadienyl]-diketon (I)
mit Phthalmonopersäure*

Nach Ausprobieren einiger Varianten fanden wir die folgende Arbeitsweise am vorteilhaftesten:

Zu der Lösung von 14 g des Diketons in 1 Liter trockenem Chloroform wurden 496 ccm einer Phthalpersäure-Aetherlösung zugesetzt, die pro Mol Diketon etwas weniger als 4 Atome aktiven Sauerstoff enthielten. Hierauf blieb diese Lösung 2 Wochen bei Raumtemperatur im Dunkeln stehen. Dann wurde sie mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung wiederholt ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel verdampft.

Den Rückstand haben wir aus heissem Alkohol fraktioniert kristallisiert. Dabei erhielt man als schwerstlösliche Kristallfraktion 2 g Ausgangsmaterial (Di-[*o*-phenyl-butadienyl]-diketon) zurück und aus den leichter löslichen Fraktionen 2,0 g einer Verbindung, die in gelblichen, langen, flachen Nadeln kristallisierte und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Smp. 105° beibehielt; aus den Mutterlaugen dieser Substanz konnten weitere 1,2 g derselben Verbindung abgetrennt werden:

$C_{22}H_{18}O_3$ (330,14)	Ber. C 79,97	H 5,50 %	
(Formel XV)	Gef. C 79,84; 80,09	H 5,47 %; 5,17 %	akt. H: keiner

Die letzten Mutterlaugen, aus welchen die Verbindung $C_{22}H_{18}O_3$ gewonnen worden war, enthielten etwas Styryl-acrylsäure.

*Präparative Reduktion des erhaltenen
Oxydationsproduktes $C_{22}H_{18}O_3$ (XV)*

0,1 g Oxydationsprodukt wurden in ca. 150 ccm Feinsprit gelöst und mit 50 mg vorhydriertem Platinoxid hydriert. Von der mehrfach eingeeengten Lösung wurden insgesamt 3,5 Mole Wasserstoff aufgenommen.

<i>Menge Lösungsmittel</i>	<i>Hydrierungszeit</i>	<i>Wasserstoff- aufnahme</i>	<i>Farbe der Lösung</i>
150 ccm	30 Minuten	36 ccm (unkorr.)	schwach gelb
50 ccm	60 Minuten	45 ccm (unkorr.)	hellgelb
30 ccm	50 Minuten	46 ccm (unkorr.)	farblos

Die Lösung des Hydrierungsproduktes wurde vom Katalysator abfiltriert, auf $\frac{1}{3}$ des Volumens eingedampft und nach weiteren 24 Stunden die kleinen Mengen des abgeschiedenen Katalysators abgetrennt. Schliesslich hat man zur Trockene eingedampft und den Rückstand — ein nahezu farbloses, angenehm riechendes, dünnflüssiges Oel — im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet.

Trotz verschiedener Kristallisationsversuche (auch bei tiefer Temperatur) gelang es nicht, dieses Reduktionsprodukt in kristallisiertem Zustande zu erhalten.

Wird dieses Oel mit Aether oder Aceton versetzt, so fällt ein gallertiger, weisser Niederschlag aus. Verdampft man dieses Lösungsmittel, so erhält man das Oel wieder zurück. Ammoniakalische Silbernitratlösung erzeugt eine weisse Fällung; es entsteht jedoch kein Silber.

Saure Hydrolyse des Oxydationsproduktes $C_{22}H_{18}O_3$ (XV)

1 g Substanz wurde in 150 ccm Alkohol gelöst, 1,8 g konzentrierte Schwefelsäure zugefügt und die Flüssigkeit 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf verdünnte man mit

konzentrierter Natriumhydrogencarbonatlösung und schüttelte die alkalische Flüssigkeit wiederholt mit Chloroform aus. Die wässrige, hydrogencarbonatalkalische Schicht wurde abgetrennt, mit Schwefelsäure angesäuert und die in kristalliner Form ausgefallene Styryl-acrylsäure mit Aether ausgezogen. Aus der Aetherlösung erhielt man die Verbindung nach dem Verdampfen des Lösungsmittels in Form blättriger Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 165—166° schmolzen. Ausbeute: 0,6 g.

$C_{11}H_{10}O_2$ (174,08) Ber. C 75,82 H 5,80 %
 Gef. C 75,68; 75,63 H 6,20; 5,85 %

Durch Veresterung mit Methanol und etwas konzentrierter Schwefelsäure bereiteten wir den Methylester der Styryl-acrylsäure. Weisse, glänzende Blättchen, Smp. 71°.

$C_{12}H_{12}O_2$ (188,1) Ber. C 76,56 H 6,43 %
 Gef. C 76,63; 76,43 H 6,78; 6,12 %

Alkalische Hydrolyse des Oxydationsproduktes $C_{22}H_{18}O_3$ (XV)

0,08 g der Verbindung wurden in 10 ccm Alkohol gelöst, unter Eiskühlung 50 ccm n-alkoholische Natronlauge zugesetzt und die Reaktionsmischung 12 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. — Hierauf haben wir die Lösung mit 50 ccm Wasser versetzt und neutrale Anteile durch Extraktion mit Chloroform entfernt. (Die Chloroformlösung hinterliess nach dem Waschen und Verdunsten Spuren eines öligen Rückstandes). Die alkalische, wässrig-alkoholische Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether erschöpfend extrahiert und der Aether nach dem Waschen verdampft. Der Rückstand bestand aus kristallisierter Styryl-acrylsäure. Nach Kristallisation aus Benzol lag der Schmelzpunkt bei 165°.

Ausbeute: 0,06 g.

Das Oxydationsprodukt $C_{22}H_{18}O_3$ löst sich in Benzol und Chloroform leicht, in Alkohol und Aether in der Kälte ziemlich schwer, in heissem Alkohol gut; in wässrigem Ammoniak und in Sodalösung ist es unlöslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit olivgrüner Farbe aufgenommen, die nachher über Braunorange nach Rotorange umschlägt.

*Oxydation von Di-[*o*-phenyl-hexatrienyl]-diketon (II)
mit Phthalmonopersäure*

2,3 g des Diketons wurden in ca. 300 ccm absolutem Chloroform gelöst und mit 47 ccm Phthalmonopersäure-Aetherlösung versetzt, die, auf ein Mol Diketon berechnet, 4 Atome aktiven Sauerstoff enthielten. Diese Lösung liess man 12 Tage im Dunkeln bei Raumtemperatur stehen. Die weitere Aufarbeitung geschah wie bei der Oxydation des Di-[*o*-phenyl-butadienyl]-diketons. Man erhielt eine zähe, orangebraune Masse, die in Petroläther unlöslich, in Chloroform leicht löslich war. Sie wurde über Nacht im Vakuumexsikkator getrocknet. Trotz verschiedener Kristallisationsversuche gelang es nicht, dieses Oel zur Kristallisation zu bringen.

Oxydation von Benzil mit Phthalmonopersäure

3 g Benzil wurden in ca. 25 ccm absolutem Chloroform gelöst und in ätherischer Lösung mit Perphthalsäure in gleicher Weise oxydiert, wie dies weiter oben für die analoge Oxydation von Di-[*o*-phenyl-butadienyl]-diketon beschrieben worden ist. Dabei war keine merkliche Farbänderung wahrzunehmen.

Daraufhin haben wir die Lösung wiederholt mit Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, getrocknet und schliesslich das Lösungsmittel im Vakuum verdampft.

Der Rückstand, ein gelbes Oel, erstarrte bald beim Anreiben mittels eines Glasstabes in der Kälte zu einem dicken, weissgelben Kristallbrei. Dieser, aus Alkohol fraktioniert kristallisiert, ergab nachfolgende Kristallfraktionen:

1. Kristallfraktion: Weissgelbliche Nadeln vom Smp. 95°. Mischschmelzpunkt mit Benzil:
Keine Depression.
2. Kristallfraktion: Nadeln vom Smp. 95°. Ergab im Gemisch mit dem Ausgangsstoff keine Schmelzpunktserniedrigung.

3. Kristallfraktion: Weissgelbliche Kristallnadeln vom unscharfen Smp. 90—93°.

Aus dieser Kristallfraktion erhielten wir nach kurzem Auskochen mit Wasser ein gelbes Oel als Rückstand, welches nach einigem Stehen fest wurde. Nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol resultierten weissgelbliche Nadeln vom Smp. 95°.

Mischschmelzpunkt mit Benzil: 95°.

Aus dem wässerigen Auszug schieden sich beim Erkalten Spuren weisser Kristallblättchen aus, die der geringen Menge wegen nicht untersucht werden konnten.

4. Kristallfraktion: Ergab nach Behandlung, wie bei der 3. Kristallfraktion angegeben, neben Benzil blättrige, weisse Kristalle vom Smp. 120°.

Mischschmelzpunkt mit Benzoessäure 121°.

Der Natriumhydrogencarbonatauszug wurde mit 20prozentiger Schwefelsäure angesäuert und daraufhin mit ca. 100 ccm Chloroform extrahiert. Alsdann wurde die Chloroformlösung neutral gewaschen, getrocknet und im Vakuum verdampft.

Rückstand: Weisse, blättrige Kristalle.

Nach zweimaligem Umkristallisieren des Rückstandes aus Wasser lag der Smp. konstant bei 121°.

Mischschmelzp. mit Benzoessäure: 121,5°.

Literaturverzeichnis

- 1) Alexa V., B. 64, 2251 (1931).
- 2) Arbusow B. und Mitarbeiter, C. 1941, (I), 2655.
- 3) Arens J. F., van Dorp D. A., Nature 157, 190 (1946); R. 65, 338 (1946).
- 4) Arens J. F., van Dorp D. A., Nature 160, 189 (1947).
- 5) Barraclough E., Batty J. W., Heilbron J. M. u. Jones W. E., Soc. 1939, 1549.
- 6) Batty J. W., Burawoy A., Heilbron J. M., Jones W. E., Lowe A., Soc. 1937, 755.
- 7) Bergmann F. und Weinberg Z., J. Org. Chem. 6, 134 (1941).
- 8) Bernhauer K. und Skudrzyk J., J. pr. 155, 310 (1940).
- 9) Böeseken J., Slooff G., R. 49, 91 (1930).
- 10) Böeseken J., Slooff G., R. 49, 100 (1930).
- 14) Bourguet M. M., Rambaud R., Bl. (4) 47, 173 (1930).
- 12) Bowden K., Heilbron J. M., Jones E. R. H., Weedon B. C. L., Soc. 1946, 39.
- 13) Burton H., Ingold Ch. K., Soc. 1928, 904, 1650.
- 14) Campbell K. N., Campbell B. K., Eby L. T., Am. Soc. 60, 2882 (1938).
- 15) Cymerman J., Heilbron J. M., Johnson A. W., Jones E. R. H., Soc. 1944, 141.
- 16) Cymerman J., Heilbron J. M., Jones E. R. H., Soc. 1944, 144.
- 17) Cymerman J., Heilbron J. M., Jones E. R. H., Soc. 1945, 90.
- 18) Cymerman J., Heilbron J. M., Jones E. R. H., Lacey R. N., Soc. 1946, 500.
- 19) Davies W. H., Heilbron J. M., Jones W. E., Lowe A., Soc. 1935, 584.
- 20) Doebner O., Staudinger H., B. 36, 4318 (1903).
- 21) Fischer F. G., Löwenberg K., A. 494, 263 (1932).
- 22) Fischer F. G., Schulze H., B. 75, 1467 (1942).
- 23) Fittig R., Daimler C., B. 20, 202 (1887).
- 24) Franzen W., Schmitt F., B. 58, 224 (1925).
- 25) Froning J. F., Hennion G. F., Am. Soc. 62, 654 (1940).
- 26) Fuson R. C., Southwick P. L., Am. Soc. 66, 679 (1944).
- 27) Hawkins E. G. E., Hunter R. F., Soc. 1944, 411.
- 28) Heilbron J. M., Johnson A. W., Jones E. R. H., Spinks A., Soc. 1942, 727.
- 29) Heilbron J. M., Johnson A. W., Jones E. R. H. und Raphael R. A., Soc. 1943, 265.
- 30) Heilbron J. M., Jones W. E., Lowe A., Wright H. R., Soc. 1936, 561.
- 31) Heilbron J. M., Jones W. E., Spinks A., Soc. 1939, 1554.
- 32) Heilbron J. M., Jones E. R. H., Raphael R. A., Soc. 1943, 264.
- 33) Heilbron J. M., Jones E. R. H., Raphael R. A., Soc. 1943, 268.

- 34) Heilbron J. M., Jones E. R. H., Combie J. T. Mc., Soc. 1944, 134.
- 35) Heilbron J. M., Jones E. R. H., Raphael R. A., Soc. 1944, 136.
- 36) Heilbron J. M., Jones E. R. H., Weedon B. C. L., Soc. 1944, 140.
- 37) Heilbron J. M., Jones E. R. H., Lacey R. N., Combie J. T. Mc., Raphael R. A., Soc. 1945, 77.
- 38) Heilbron J. M., Jones E. R. H., Weedon B. C. L., Soc. 1945, 81.
- 39) Heilbron J. M., Jones E. R. H., Combie J. T. Mc., Weedon B. C. L., Soc. 1945, 84.
- 40) Heilbron J. M., Jones E. R. H., Combie J. T. Mc., Weedon B. C. L., Soc. 1945, 88.
- 41) Heilbron J. M., Jones E. R. H., Lacey R. N., Soc. 1946, 27.
- 42) Heilbron J. M. und Mitarbeiter, Soc. 1946, 502.
- 43) Hennion G. F., Lieb D. J., Am. Soc. 66, 1289 (1944).
- 44) Hinz A., Meyer G., Schücking G., B. 76, 676 (1943).
- 45) Ishikawa S., Matsuura T., C. 1937, (II), 3452.
- 46) Jacobs T. L., Cramer R., Hanson J. E., Am. Soc. 64, 223 (1942).
- 47) Johnson J. R., Org. Synth. 20, 55 (1940).
- 48) Jones E. R. H., Combie J. T. Mc., Soc. 1942, 733.
- 49) Jones E. R. H., Combie J. T. Mc., Soc. 1943, 261.
- 50) Isler O., Huber W., Ronco A., Kofler M., Exper. 2, 31 (1946); Festschrift E. Barell, Basel 1946, 31.
- 51) Isler O., Huber W., Ronco A., Kofler M., Helv. 30, 1911 (1947).
- 52) Karrer P., Cochand Ch., Helv. 28, 1181 (1945).
- 53) Karrer P., Cochand Ch., Neuss N., Helv. 29, 1836 (1946).
- 54) Karrer P., Jucker E., Helv. 27, 1588 (1944).
- 55) Karrer P., Jucker E., Helv. 28, 310 (1945).
- 56) Karrer P., Jucker E., Helv. 28, 721 (1945).
- 57) Karrer P., Jucker E., Helv. 30, 562 (1947).
- 58) Karrer P., Jucker E., Schick E., Helv. 29, 704 (1946).
- 59) Karrer P., Loewe L., Helv. 17, 745 (1934).
- 60) Karrer P., Morf R., Helv. 16, 625 (1933).
- 61) Karrer P., Morf R., Helv. 17, 3 (1934).
- 62) Karrer P., Morf R., Schöpp K., Helv. 14, 1432 (1931).
- 63) Karrer P., Morf R., Schöpp K., Helv. 16, 557 (1933).
- 64) Karrer P., Neuss N., Helv. 28, 1185 (1945).
- 65) Karrer P., Rüegger A., Helv. 23, 284 (1940).
- 66) Karrer P., Rutschmann J., Helv. 28, 793 (1945).
- 67) Karrer P., Salomon H., Morf R., Walker O., Helv. 15, 878 (1932).
- 68) Karrer P., Schneider L., Helv. 30, 859 (1947).
- 69) Karrer P., Schwyzer R., Helv. 29, 1191 (1946).
- 70) Karrer P., Stürzinger H., Helv. 29, 1829 (1946).
- 71) Karrer P., Solmssen U., Helv. 20, 682 (1937).
- 72) Kharasch M. S. und Sternfeld E., Am. Soc. 61, 2318 (1939).
- 73) Kharasch M. S., Nudenberg W., Sternfeld E., Am. Soc. 62, 2034 (1940).
- 74) Kipping F. B., Wild F., Chem. and Ind. 58, 802 (1939).

- 75) *Kipping F. B., Wild F.*, Soc. 1940, 1239.
- 76) *König W.*, B. 58, 2559 (1925).
- 77) *Kuhn R., Brockmann H.*, B. 65, 894 (1932).
- 78) *Kuhn R., Brockmann H.*, B. 66, 1319 (1933).
- 79) *Kuhn R., Brockmann H.*, A. 516, 115 (1935).
- 80) *Kuhn R., Deutsch A.*, B. 66, 883 (1933).
- 81) *Kuhn R. und Mitarbeiter*, B. 69, 98 (1936).
- 82) *Kuhn R., Morris C.*, B. 70, 853 (1937).
- 83) *Kuhn R. und Wallenfels K.*, B. 71, 1889 (1938).
- 84) *Kuhn R. und Winterstein A.*, Helv. 11, 87 (1928).
- 85) *Kuhn R. und Winterstein A.*, Helv. 11, 113 (1928).
- 86) *Kuhn R. und Winterstein A.*, Helv. 11, 114 (1928).
- 87) *Kuhn R. und Winterstein A.*, Helv. 11, 116 (1928).
- 88) *Kuhn R. und Winterstein A.*, B. 65, 646 (1932).
- 89) *Lennartz T.*, B. 76, 1006 (1943).
- 90) *Meerwein H. und Mitarbeiter*, C. 1939, (II), 1665.
- 91) *Milas N. A.*, Science 103, 581 (1946).
- 92) *Oroshnik W.*, Am. Soc. 67, 1627 (1945).
- 93) *Paul R., Hilly G.*, Bl. (5) 6, 218 (1939).
- 94) *Radulescu D.*, B. 64, 2243 (1931).
- 95) *Rapson W. S. und Mitarbeiter*, Soc. 1940, 636.
- 96) *Ruggli P., Zeller P.*, Helv. 28, 741 (1945).
- 97) *Ruzicka L., Fischer W.*, Helv. 17, 633 (1934).
- 98) *Smakula A.*, Z. angew. Chem. 47, 657 (1934).
- 99) *Schmitt J.*, A. 547, 103 (1941).
- 100) *Schmitt J.*, A. 547, 115 (1941).
- 101) *Schmitt J.*, A. 547, 270 (1941).
- 102) *Schmitt J. und Obermeit A.*, A. 547, 285 (1941).
- 103) *Schokina W. W. und Mitarbeiter*, C. 1942, (II), 159.
- 104) *Thompson A. F., Milas N. A., Rovno J.*, Am. Soc. 63, 752 (1941).
- 105) *Thompson A. F., Shaw E. N.*, Am. Soc. 64, 363 (1942).
- 106) *Thompson A. F., Wyatt S. B.*, Am. Soc. 62, 2555 (1940).
- 107) *Tschelinzew W. W. und Mitarbeiter*, C. 1940, (I), 2948.
- 108) *Weitz E., Scheffer A.*, B. 54, 2327 (1921).
- 109) *Wislicenus W.*, B. 20, 589 (1887).
- 110) *Wittig G. und Hartmann H.*, B. 72, 1387 (1939).
- 111) *Wittig G. und Kethur R.*, B. 69, 2078 (1936).
- 112) *Wittig G. und Mitarbeiter*, B. 69, 2087 (1936).
- 113) *Young W. G., Andrews L. J., Cristol S. J.*, Am. Soc. 66, 520 (1944).
- 114) *Zechmeister L., v. Cholnoky L.*, A. 516, 30 (1935).
- 115) *Ziegler K., Schumann W., Winkelmann E.*, A. 551, 120 (1942).

Curriculum vitae

Am 29. August 1918 in Winterthur geboren, besuchte ich dasselbst die Primarschule. Nach Abschluss des Maturitätsexamens im Frühjahr 1938 am Lyceum Alpinum in Zuoz begann ich im Sommersemester des gleichen Jahres meine Studien an der philosophischen Fakultät II der Universität Zürich. Nach den kriegsbedingten Studienaussfällen durch Militärdienst beendete ich im Sommer 1946 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Karrer den experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit.

